



FI000103124B



## SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 103124 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.04.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 08F 4/654, 10/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 902107

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 26.04.1990

(24) Alkupäivä - Löpdag 26.04.1990

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 29.10.1990

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

28.04.1989 IT 20329/89 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Montell North America Inc., 2801 Centerville Road, New Castle County, DE, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Sacchetti, Mario, 138, viale Krasnodar, 44100 Ferrara, Italy, (IT)  
2. Govoni, Gabriele, 63, via Pilastro, 44100 Renazzo, Ferrara, Italy, (IT)  
3. Ciarrocchi, Antonio, 138, viale Krasnodar, 44100 Ferrara, Italy, (IT)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Olefiinien polymerointiin soveltuva katalyyttikomponentti ja sitä sisältävä katalyytti**  
**Katalysator komponent, som lämpar sig för polymerisation av olefiner och katalysator**  
**innehållande denna**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 67867 (C 08F 4/64), FI C 75580 (C 08F 4/02), FI C 57422 (C 08F 4/64),  
FI C 62672 (C 08F 10/06), FI C 84607 (C 08F 4/02), FI C 80055 (C 08F 4/02),  
FI C 83332 (C 08F 4/634)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee olefiinien polymerointiin soveltuvia pallomaisia katalysoattorikomponentteja, jotka sisältävät titaaniyhdistettä ja mahdollisesti elektroneja luovuttavaa yhdistettä vedettömällä magnesiumkloridikantajalla ja joille on tunnusomaista pinta-ala 20 - 250 m<sup>2</sup>/g, huokoisuus 0,25 - 0,5 cm<sup>3</sup>/g ja röntgenspektri, jossa magnesiumkloridiheijastukset esiintyvät 2ψ-arvoilla 35° ja 14,95° tai jossa heijastuksen arvolla 35° korvaa halo, jonka maksimi-intensiteetti on 33,5°:n ja 35°:n välillä ja heijastus 2ψ-arvolla 14,95° puuttuu.

Uppfinningen avser sfäriska katalysator-komponenter för polymerisering av olefiner och de omfattar en titanförening och eventuellt en elektronavgivande förening, vilka uppbärs på vattenfri magnesiumklorid, varvid de karakteriseras av en ytarea mellan 20 och 250 m<sup>2</sup>/g, en porositet mellan 0,25 och 0,5 cm<sup>3</sup>/g och ett röntgenspektrum, vari magnesiumkloridreflexionerna med 2ψ-värdet är närvarande vid 35° och 14,95°, eller vari reflexionerna vid 35° ersatts med en halo med maximala intensiteten liggande mellan 33,5° och 35° och reflexionen med 2ψ-värdet vid 14,95° är frånvarande.

Olefiinien polymerointiin soveltuva katalyyttikomponentti ja sitä sisältävä katalyytti

5 Tämä keksintö koskee olefiinien polymerointiin soveltuvia katalyyttikomponentteja ja niistä saatavia katalyyttejä. Katalyytit ovat käyttökelpoisia olefiinien, kuten esimerkiksi eteenin, propeenin ja niiden seosten, polymeroinnissa.

10 Olefiinien polymerointiin soveltuvia katalyyttejä, jotka sisältävät titaanihalogenidia, jonka kantoaineena toimivat aktiivisessa muodossa olevat vedettömät magnesiumhalogenidit, on kuvattu laajasti patenttikirjallisuudessa.

15 Patenttikirjallisuus on kasvanut suureksi, koska aktiivisessa muodossa olevien magnesiumhalogenidien käyttöä Ziegler-Natta-katalyysattorikomponenttien kantoaineina kuvattiin ensimmäisen kerran US-patenttijulkaisuissa 4 298 718 ja 4 495 338.

20 Magnesiumhalogenidien aktiivisimmille muodoille ovat karakteristisia röntgenspektrit, joissa inaktiivisten halogenidien spektrissä näkyvää heijastusta, jolla on maksimi-intensiteetti, ei enää esiinny, vaan se on korvautunut valoilmioilla, jolla on maksimi-intensiteetti ja joka on siirtynyt pienempiä kulmia kohti suhteessa  
25 kulmaan, jolla maksimi-intensiteettinen heijastus esiintyy inaktiivisen halogenidin spektrissä.

30 Magnesiumkloridin vähemmän aktiivisissa muodoissa maksimi-intensiteettistä heijastusta, joka ilmenee  $d$ -arvolla  $0,256 \text{ nm}$  ( $2\theta = 35^\circ$ ), ei enää esiinny vaan sen on korvannut valoilmio, jolla on maksimi-intensiteetti,  $2\theta$  -kulmien  $33,5^\circ$  ja  $35^\circ$  välillä; heijastus  $2\theta$ -arvolla  $14,95$  esiintyy aina.

35 Magnesiumkloridikantoaineella olevien katalyyttien tulo teolliseen käyttöön mahdollisesti polyolefiinituotantoprosessien huomattavan yksinkertaistamisen. Erityi-

sesti mahdollisuus saada katalyyttejä pallomaisten hiukkasten muodossa, jotka kykenevät tuottamaan polymeereja, jotka jäljittelevät katalyytin muotoa ja joilla on tyydyttävät morfologiset ominaisuudet (valuvuus ja irtotiheys) ja jotka eivät vaadi rakeistusta, joka tunnetusti on kallista energian käytön vuoksi.

Esimerkkejä katalyyteistä, joilla on säädelty hiukkaskoko, on annettu US-patenttijulkaisussa 3 953 414.

Mainittujen katalyyttien avulla saatavalla polymeerilla (polyeteenillä) on hyvät morfologiset ominaisuudet, mutta näiden katalyyttien kyky tuottaa polymeeria ei ole kovin hyvä (yleensä 2000 - 15000 g/g katalysaattoria). Polymeerin saannon noustessa suuremmaksi kuin 20 000 g/g katalyyttiä muodostuvat polymeerihiukkaset ovat hauraita ja näennäistiheys on hyvin pieni.

Edellä mainitussa US-patenttijulkaisussa kuvattuja katalyyttikomponentteja saadaan  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ -additiotuotteesta, joka muovataan pieniksi palloiksi kuivajähdytystyyppiä olevassa laitteessa ja jonka sitten annetaan reagoida  $TiCl_4$ :n kanssa.

US-patenttijulkaisussa kuvataan olefiinien polymerointiin soveltuvia katalyyttikomponentteja, jotka kykenevät tuottamaan polymeeria (polypropeenia), jolla on hyvät valuvuus- ja irtotiheysominaisuudet. Katalyytin kyky tuottaa polymeeria ei ole kovin hyvä (3000 - 9000 g/g katalyyttiä; polymerointi heptaanissa 70 °C:ssa polymerointiajan ollessa 4 tuntia ja propyleenin osapaineen ollessa 7 bar).

Katalyyttikomponentteja saadaan  $MgCl_2$ :n ja alkoholien välisistä additiotuotteista pallomaisten hiukkasten muodossa, jotka sisältävät yleensä 3 moolia alkoholia yhtä  $MgCl_2$ -moolia kohden.

Ennen rekatiota  $TiCl_4$ :n kanssa alkoholisisältö alennetaan 2 - 2,5 mooliin, jotta katalyyteistä saadaan sopivia ei-hauraiden pallojen muodossa olevien polymeerien

valmistamiseen. Alkoholisisältöä ei koskaan pienennetä alle 2 moolin (se vähentää jyrkästi katalysaattorin aktiivisuutta).

Magnesiumkloridin, ainakin sen vähemmän aktiivisten muotojen (muotojen, joiden spektrissä esiintyy kaksi valo-  
5 ilmiötä intensiteettihiippujen ollessa vastaavasti 2θ-kulmien 30,45° ja 31° välillä sekä 33,5° ja 35° välillä), tapauksessa esiintyy yhä heijastus, joka inaktiivisen magnesiumkloridin spektrissä esiintyy 2θ-arvolla 14,95°.

10 Nyt on löydetty olefiinien CH<sub>2</sub>=CHR, jossa R on vety tai 1 - 8 hiiliatomia sisältävä alkyyli- tai aryyli-ryhmä, polymeroinnissa käyttökelpoisia katalyyttikomponentteja, jotka soveltuvat sellaisten katalyyttien valmistukseen, jotka kykenevät tuottamaan pallomaisten hiukkasten  
15 muodossa olevia polymeereja, joilla on optimaaliset morfologiset ominaisuudet (valuvoisuus ja suuri irtotiheys). Lisäksi katalyyteillä on huomattava katalyyttinen aktiivisuus ja ne ovat stereospesifisiä.

Keksinnön kohteena on olefiinien polymerointiin  
20 soveltuva katalyyttikomponentti, joka sisältää titaaniyhdistettä, jossa on ainakin yksi Ti-halogeenisidos, vedettömällä magnesiumkloridikantoaineella ja joka on pallomaisten hiukkasten muodossa, joiden keskimääräinen läpimitta on 10 - 350 μm, pinnan ala 20 - 250 m<sup>2</sup>/g ja huokoisuus yli 0,2 cm<sup>3</sup>/g.  
25

Keksinnön mukaiselle katalyyttikomponentille on tunnusomaista, että sillä on röntgenspektri, jossa a) esiintyvät heijastukset 2θ-kulman arvoilla 35° ja 14,95° tai b) heijastusta 2θ-kulman arvolla 35° ei enää esiinny,  
30 vaan sen on korvannut maksimi-intensiteettinen valoilmio 2θ-kulmien 33,5° ja 35° välillä eikä heijastusta 2θ-kulman arvolla 14,95° esiinny, ja jolloin katalyyttikomponentti on valmistettu saattamalla titaaniyhdiste reagoimaan MgCl<sub>2</sub>/ROH-additiotuotteen kanssa, jossa R on alkyyli-, syk-  
35 loalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka sisältää 1 - 12 hiili-

atomia, jolloin additiotuote sisältää 0,15 - 2 moolia alkoholia yhtä moolia kohti  $MgCl_2$ , ja se on saatu sulattamalla magnesiumkloridi/alkoholi-additiotuotteita, jotka sisältävät sellaisen määrän alkoholimooleja, että additiotuote on  
5 kiinteä huoneen lämpötilassa, mutta sulaa lämpötilassa 100 - 130 °C, jolloin saadaan pallomaisia hiukkasia, ja poistamalla osittain alkoholia pallomaisten hiukkasten muodossa olevasta additiotuotteesta, kunnes saadaan haluttu alkoholipitoisuus.

10 Tämän keksinnön mukaiset katalyyttikomponentit ovat keskiläpimitaltaan noin 10 - 350  $\mu m$  olevien pallomaisten hiukkasten muodossa ja sisältävät titaaniyhdistettä, jossa on ainakin yksi Ti-halogeenisidos, sekä mahdollisesti jotakin elektroneja luovuttavaa yhdistettä magnesiumkloridikantoina. Niiden pinnan ala on 20 - 250  
15  $m^2/g$  ja huokoisuus suurempi kuin 0,2  $cm^3/g$  (0,2 - 0,5  $cm^3/g$ ) ja niillä on röntgenspektri ( $CuK\alpha$ ), jossa

- a) esiintyvät heijastukset  $2\theta$ -arvoilla 35° ja 14,95° (karakteristisia magnesiumkloridille) tai
- 20 b) heijastuksen  $2\theta$ -arvolla 35° on korvannut valoilmio, jolla on maksimi-intensiteetti,  $2\theta$ -kulmien 33,5° ja 35° välillä eikä heijastusta  $2\theta$ -arvolla 14,95° esiinny.

Magnesiumkloridin röntgenspektrin tulkitsemiseksi viitataan standardiin ASTM D-3854. Spektrin rekisteröinti  
25 tapahtuu kuparivastakatodia ja  $K\alpha$ -säteilyä käyttäen.

Tyyppiä a oleva spektri on tunnusomainen katalyyttikomponenteille, joiden pinnan ala on pienempi kuin 70 - 80  $m^2/g$  ja huokoisuus suurempi kuin 0,4  $cm^3/g$ . Tyyppiä b olevan spektrin tuottavat komponentit, joiden pinnan ala  
30 on alle 60  $m^2/g$  ja huokoisuus 0,25 - 0,4  $cm^3/g$ .

Huokosten kokojakautuma on sellainen, että yli 50 %:lla huokosista säde on yli 10 nm. Komponenteissa, joiden pinta-ala on alle 100  $m^2/g$ , yli 70 %:lla huokosista säde on suurempi kuin 10 nm.

35 Kuten jo mainittiin, keksinnön mukaisista katalyyttikomponenteista saadaan katalyyttejä, jotka soveltuvat

sellaisten olefiini(ko)polymeerien tuottamiseen, jotka ovat pallomaisten hiukkasten muodossa ja joilla on arvokkaita morfologisia ominaisuuksia (suuri irtotiheys, valuvuus ja mekaaninen kestävyys). Polymeerihiukkasten keskimääräinen läpimitta on 50 - 5000  $\mu\text{m}$ .

Erityisesti katalyyttejä, joita saadaan komponenteista, joiden pinnan ala on pienempi kuin  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  ja huokoisuus suurempi kuin  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , on tarkoituksenmukaista käyttää eteenipolymeerien (HDPE:n ja LLDPE:n) valmistuksessa. Katalyyteillä on hyvin suuri aktiivisuus, ja saatavalla pallomaisella polymeerilla on kiehtovat morfologiset ominaisuudet (suuri irtotiheys, valuvuus ja mekaaninen kestävyys).

Katalyytit, joita saadaan komponenteista, joiden pinnan ala on suurempi kuin  $60 - 70 \text{ m}^2/\text{g}$  ja huokoisuus pienempi kuin  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ovat edullisia käytettäväksi silloin, kun valmistetaan kiteisiä propeenihomo- ja -kopolymeereja, ns. impaktiokpolymeereja, joita saadaan polymeeroimalla peräkkäin 1) propeenä ja 2) eteeni-propeeniseoksia.

Niitä käytetään edullisesti eteenipropeenikumien (EP-kumien) tai eteeni-propeeni-dieenikumien (EPDM-kumien) ja mainittuja kumeja sisältävien propeenipolymeerikoostumusten valmistuksessa.

On yllättävää, että tämän keksinnön mukaisten katalyyttien avulla voidaan saada aikaan mainitun tyyppisiä kumeja pallomaisten hiukkasten muodossa, joilla on hyvät valuvuus- ja irtotiheysominaisuudet, koska tähän saakka ei ole ollut mahdollista valmistaa edellä mainittua tyyppiä olevia elastomeerisia polymeereja valuvien raehiukkasten muodossa reaktoreiden sotkeentumisen ja/tai hiukkasten agglomeroitumiseen liittyneiden, voittamattomien ongelmien vuoksi.

Erityisesti polypropeenin tapauksessa on stereospezifisiä katalyysaattoreita, joita saadaan komponenteista,

joiden pinnan ala on noin 60 - 70 m<sup>2</sup>, huokoisuus alle 0,4 cm<sup>3</sup>/g ja röntgenspektri tyyppiä b, käyttämällä mahdollista saada aikaan kiteisiä propeenihomopolymeereja ja propeenieteenikopolymeereja, joiden eteenisisältö on pienempi ja joille ovat tunnusomaisia reilusti kohonneet huokoi-  
5 suusarvot, jotka tekevät niistä erittäin houkuttelevia pigmenttejä ja/tai lisäaineita sisältävien varastoseosten valmistusta ajatellen.

On myös yllättävää, että keksinnön mukaiset  
10 katalyytit ovat erittäin aktiivisia, vaikka niiden sisältämä magnesiumkloridi antaa tulokseksi röntgenspektrin, joka on itse magnesiumkloridin matala-aktiivisille muodoille karakteristinen.

Lisäksi on vielä yllättävää ja täysin odottamatonta,  
15 että magnesiumkloridi on sellaisessa kiteisessä muodossa, jolla on kohdassa b mainitun kaltainen röntgenspektri.

Katalyyttikomponenttien valmistus toteutetaan monin eri tavoin. Edullisessa menetelmässä aloitetaan mag-  
20 nesiumkloridialkoholiaddiotuotteista, jotka sisältävät niin monta alkoholimoolia, että addiotuote on huoneen lämpötilassa kiinteä, mutta sulaa 100 - 130 °C:n lämpötilassa.

Alkoholimoolien lukumäärä vaihtelee eri alkoholi-  
25 tyyppien mukaan.

Käytettäväiksi sopivilla alkoholeilla on kaava ROH, jossa R on alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka sisältää 1 - 12 hiiliatomia. On myös mahdollista käyttää mainittujen alkoholien seoksia.

30 Esimerkkejä alkoholeista ovat metanoli, etanoli, propanoli, butanoli, 2-etyyliheksanoli ja niiden seokset.

Sellaisten alkoholien kuin etanoli, propanoli ja butanoli tapauksessa moolien lukumäärä on noin 3 yhtä MgCl<sub>2</sub>-moolia kohden. Alkoholi ja magnesiumkloridi sekoitetaan inertissä nestemäisessä hiilivedyissä, joka on addi-  
35

tiotuotteen kanssa sekoittumaton ja joka on kuumennettu additiotuotteen sulamislämpötilaan. Seosta sekoitetaan voimakkaasti [käyttäen esimerkiksi nopeudella 2000 - 5000 kieirrosta/minuutti pyörivää ULTRA TURRAX T-45N -laitetta (Jonke & Kunkel, K. G. IKG Werkel)].

5 Saatava emulsio jäädytetään hyvin lyhyessä ajassa. Tämä saa aikaan additiotuotteen jähmettymisen pallomaisina hiukkasina, joiden koko on haluttu. Hiukkaset kuivataan, ja sen jälkeen niistä poistetaan osa alkoholista kuumen-  
10 tamalla niitä nostaan lämpötilaa asteittain 50 °C:sta 130 °C:seen.

Osaksi dealkoholoitu additiotuote on keskilämpömitaltaan 50 - 350  $\mu\text{m}$  olevien pallomaisten hiukkasten muodossa, joiden pinnan ala on 10 - 50  $\text{m}^2/\text{g}$  ja huokoisuus  
15 0,6 - 2  $\text{cm}^3/\text{g}$  (elohopeahuokoisuusmittarilla määritettynä).

Mitä suurempi alkoholinpoistoaste on, sitä suurempi on huokoisuus. Huokosten kokojakautuma on sellainen, että yli 50 %:lla huokosista säde on yli 10 nm.

Alkoholin poistoa jatketaan, kunnes alkoholisisältö  
20 ei ylitä 2 moolia  $\text{MgCl}_2$ -moolia kohden ja on edullisesti 0,15 - 1,5 moolia, erityisesti 0,3 - 1,5 moolia.

Jatkettaessa alkoholin poistoa, kunnes yhtä moolia kohden  $\text{MgCl}_2$ :ta on alle 0,2 moolia alkoholia, katalyyttinen aktiivisuus laskee huomattavasti.

25 Osaksi dealkoholoitu additiotuote suspendoidaan sitten kylmään  $\text{TiCl}_4$ :ään niin, että suspensio sisältää 40 - 50 g additiotuotetta/litra, ja sen jälkeen suspensio kuumennetaan 80 - 135 °C:n lämpötilaan jossa sitä pidetään 0,5 - 2 tuntia. Ylimääräinen  $\text{TiCl}_4$  erotetaan kuumana suodattamalla tai laskettamalla.  
30

Käsittely  $\text{TiCl}_4$ :llä toistetaan kerran tai useammin, mikäli alkoholisisältö halutaan hyvin pieneksi (yleensä pienemmäksi kuin 0,5 p-%).

Elektroneja luovuttavaa yhdistettä sisältävää katalyysaattorikomponenttia valmistettaessa ensin mainittua  
35



lisätään  $\text{TiCl}_4$ :ään määrinä, jotka vastaavat sen ja  $\text{MgCl}_2$ :n moolisuhdetta 1:6 - 1:16.

5  $\text{TiCl}_4$ -käsittelyn jälkeen kiinteä aine pestään hiilivedyillä (esimerkiksi heksaanilla tai heptaanilla) ja kuivataan.

Toisen menetelmän mukaan sula additiotuote, joka on inerttiin hiilivetyyn emulgoituna, pannaan kulkemaan sopivan pituisen putken läpi pyörteisesti virraten ja kerätään sitten inerttiin hiilivetyyn, jonka lämpötila pidetään 10 alhaisena. Mainittu menetelmä on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 399 054, johon viittaamme kuvauksen osalta. Tässä tapauksessa additiotuotehiukkaset sekä dealkoholoidaan osaksi että pannaan reagoimaan  $\text{TiCl}_4$ :n kanssa.

15 Eräänä edellä kuvattujen menetelmien muunnoksena titaaniyhdiste, erityisesti sen ollessa huoneen lämpötilassa kiinteä niin kuin esimerkiksi  $\text{TiCl}_3$ , liuotetaan sulaan additiotuotteeseen, josta poistetaan sitten alkoholia edellä esitetyllä tavalla ja jonka annetaan sitten reagoi-  
20 da reaktiokykyisen ja hydroksyyli-ryhmät poistavan halogeenointiaineen kanssa, kuten esimerkiksi  $\text{SiCl}_4$ :n kanssa.

Lähtöaineena käytettävä sula additiotuote voi titaaniyhdisteen ja mahdollisten muiden siirtymämetalliyhdisteiden ohella sisältää myös apukantajia, kuten  $\text{AlCl}_3$ :a,  $\text{AlBr}_3$ :a tai  $\text{ZnCl}_2$ :ta.

25 Katalyyttikomponenttien valmistukseen soveltuviin titaaniyhdisteisiin kuuluvat  $\text{TiCl}_4$ :n ja  $\text{TiCl}_3$ :n sekä muiden samankaltaisten halogenidien ohella myös muut yhdisteet, jotka sisältävät ainakin yhden Ti-halogeenisidoksen, kuten esimerkiksi halogeeni-alkoholaatit, kuten trikloorifenoksititaani ja triklooributoksititaani.

30 Titaaniyhdistettä voidaan vielä lisäksi käyttää muiden siirtymämetalliyhdisteiden, kuten V-, Zr- ja Hf-halogenidien ja -halogeenialkoholaattien, kanssa sekoitettuna.

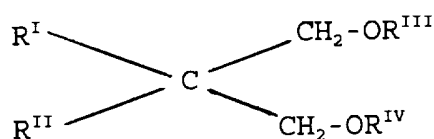
35 Kuten jo mainittiin, katalyyttikomponentti voi sisältää myös elektroneja luovuttavaa yhdistettä (sisäistä

donoria). Se on välttämätön silloin, kun katalyytti-komponenttia täytyy käyttää olefiinien, kuten esimerkiksi propeenin, 1-buteenin ja 4-metyyli-1-penteenin, stereoregulaarisessa polymeroinnissa.

5 Elektroneja luovuttavina yhdisteinä tulevat kysymykseen eetterit, esterit, amiinit ja ketonit.

Edullisia yhdisteitä ovat polykarboksyylihappojen, kuten ftaali- ja maleiinihapon, alkyyli-, sykloalkyyli- ja aryyliesterit sekä eetterit, joiden kaava on

10



15 Tämäntyyppisiä eettereitä on esitetty US-patentti-hakemuksessa nro 359 234, joka on jätetty 31. toukokuuta 1989.

Esimerkkejä tyypillisistä mainitun kaltaisista yhdisteistä ovat n-butyyliftalaatti, di-isobutyyliftalaatti, 20 di-n-oktyyliftalaatti, 2-metyyli-2-isopropyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-metyyli-2-isobutyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-isobutyyli-1,3-dimetoksipropaani ja 2-isopropyyli-2-isopentyyli-1,3-dimetoksi-propaani.

25 Sisäistä donoria on yleensä länsä sellainen määrä, että sen ja Mg:n moolisuhde on 1:8 - 1:14. Titaaniyhdistettä on mukana 0,5 - 10 p-% Ti:na ilmoitettuna.

Apukatalyysaattoreina käytetään Al-alkyyliyhdisteitä, erityisesti Al-trialkyylejä, kuten esimerkiksi Al-trietyyliä, Al-tri-isobutyyliä ja Al-tri-n-butyyliä.

30 Alumiinin ja titaanin suhde (Al/Ti) on suurempi kuin 1 ja yleensä 20 - 800.

Alfa-olefiinien, kuten esimerkiksi propeenin ja 1-buteenin, stereoregulaarisessa polymeroinnissa käytetään Al-alkyyliyhdisteen ohella myös elektroneja luovuttavaa 35 yhdistettä (ulkoista donoria). Tämä yhdiste voi olla sama

tai eri kuin sisäisenä donorina läsnä oleva elektroneja luovuttava yhdiste.

Sisäisen donorin ollessa polykarboksyylihapon esteri, erityisesti ftalaatti, ulkoisena donorina käytetään edullisesti jotakin piiyhdistettä, jonka kaava on  $R_1R_2Si(OR_2)$ , jossa  $R_1$  ja  $R_2$  ovat alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyliiryhmiä, jotka sisältävät 1 - 18 hiiliatomia, ja R on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä. Esimerkkejä tyyppillisistä tällaisista silaaneista ovat metyyli-sykloheksyyli-dimetyyli-silaani, difenyyli-dimetoksisilaani ja metyyli(t-butyyli)-dimetoksisilaani.

Myös 1,3-dieettereitä, jotka vastaavat edellä esitettyä kaavaa, voidaan käyttää edullisesti.

Mikäli sisäinen donori on jokin näistä dieettereistä, ei ole tarpeen käyttää ulkoista donoria, koska katalyytin stereospesifisyys on itsessään riittävän suuri.

Sisäistä donoria sisältäviä katalyyttejä käytetään valmistettaessa LLDPE:tä, jonka moolimassajakautuma on suppea. Kuten jo mainittiin, katalyyttejä käytetään polymeroitaessa olefiineja  $CH_2=CHR$ , jossa R on vety tai alkyyli- tai aryyliiryhmä, joka sisältää 1 - 8 hiiliatomia, tai mainittujen olefiinien seoksia dieenin ollessa mukana tai puuttuessa.

Polymerointi toteutetaan tunnetuin menetelmin nestefaasissa, inertin hiilivetylaimennusaineen ollessa mukana tai ilman sellaista, tai kaasufaasissa.

On myös mahdollista käyttää neste-kaasusekaprosesseja, joissa ainakin yhdessä vaiheessa polymerointi toteutetaan nestefaasissa ja yhdessä tai useammassa seuraavassa vaiheessa se toteutetaan kaasufaasissa.

Polymerointilämpötila on yleensä 20 - 150 °C, edullisesti 60 - 90 °C. Prosessi toteutetaan ilmakehän paineessa tai sitä korkeammassa paineessa.

Esimerkeissä ja seuraaviin ominaisuuksiin liittyvässä tekstissä ilmoitetut tiedot on saatu alla mainittuja määritysmenetelmiä noudattaen:

	<u>Ominaisuus</u>	<u>Menetelmä</u>
	MIL-juoksevuusindeksi	ASTM-D 1238
	MIE-juoksevuusindeksi	ASTM-D 1238
	MIF-juoksevuusindeksi	ASTM-D 1238
5	Ksyleeniliukoinen fraktio	(Tutustukaa esimerkkejä edeltävään määrittelykseen.)
	Isotaktisuusluku (II)	Se prosenttiosuus polymeerista, joka on 25 °C:ssa ksyleeniin liukenematon. (Pohjimmiltaan se vastaa kiehuvaan n-heptaaniin liukenematonta osaa (p-%) polymeerista.)
10	Pinnan ala	B.E.T (käytetty laite SORPTOMATIC 1800 - C. Erba)
15	Huokoisuus	Huokoisuus määritetään B.E.T.-menetelmällä (ks. ed.), ellei toisin ole ilmoitettu. Se lasketaan intergaalikäyrän perusteella, joka kuvaa huokosjakautumaa itse huokosten funktiona.
20	Huokoisuus (elohopea)	Määrittäminen upottamalla tunnettu määrä näytettä tunnettuun määrään dilatometrillä sisällä olevaa elohopeaa ja kohottamalla elohopean painetta asteittain hydraulisesti. Paine, jolla elohopea tunkeutuu huokosiin, on huokosten läpimitan funktio. Mittaus suoritetaan käyttäen huokoisuusmittaria Porosimeter 2000 Series (C. Erba). Kokonaisuushuokoisuus lasketaan elohopean tilavuuden pienenemisen ja käytetyn paineen arvojen perusteella.
25		
30		
35		

- Irtotiheys DIN 51 194
- Valuvuus Aika, joka 100 g:lta polymeeria kuluu sellaisen suppilon läpi valumiseen, jonka ulostuloaukon halkaisija on 1,25 cm ja jonka seinät ovat 20 °C:n kulmassa pystysuoraan linjaan nähden.
- 5
- Morfologia ASTM-D 1921-63
- 10 Ksyleeniin liukenevan osuuden (%) määrittäminen  
 2 g polymeeria liuotetaan 250 ml:aan ksyleeniä 135 °C:n lämpötilassa samalla sekoittaen. 20 minuutin kuluttua liuos jätetään jäähtymään sekoituksen jatkuessa yhä, kunnes se saavuttaa 25 °C:n lämpötilan.
- 15 30 minuutin kuluttua saostunut materiaali suodatetaan erillisen suodatinpaperia käyttäen, liuos haihdutetaan typpivirrassa ja jäännöistä kuivataan alipaineessa 80 °C:ssa, kunnes sen massa ei enää muutu.
- Näin ksyleeniin huoneen lämpötilassa liukenevan polymeerin painoprosenttiosuus saadaan lasketuksi.
- 20 Esimerkit  
MgCl<sub>2</sub>-alkoholiadditiotuotteiden valmistus  
 Pallomaisten hiukkasten muodossa olevia MgCl<sub>2</sub>-additiotuotteita valmistetaan noudattamalla US-patenttijulkaisun 4 399 054 esimerkin 2 mukaista menetelmää mutta käyttämällä kierrosnopeutta 3000 min<sup>-1</sup> kierrosnopeuden 10000 min<sup>-1</sup> sijasta.
- 25 Additiotuotteesta poistettiin osa alkoholista kuumentamalla sitä typpivirrassa kohottaen lämpötilaa asteittain 30 °C:sta 180 °C:seen.
- 30 Kiinteän katalyyttikomponentin valmistus  
 1 litran pulloon, joka oli varustettu jäähdyttimellä ja mekaanisella sekoittimella, lisättiin typpivirralla 625 ml TiCl<sub>4</sub>:ää. 0 °C:n lämpötilassa ja samalla sekoittaen lisättiin 25 g osaksi dealkoholoitua additiotuo-
- 35

tetta. Seos kuumennettiin sitten 100 °C:ssa 1 tunnin aikana, ja lämpötilan saavuttaessa 40 °C:n lisättiin di-isobutyyliftalaattia (DIBF) niin, että Mg:n ja DIBF:n moolisuhteeksi tuli 8.

5           100 °C:n lämpötila säilytettiin 2 tuntia, jonka jälkeen seos jätettiin laskeutumaan ja kuuma liuos juoksetettiin myöhemmin pois. Lisättiin 550 ml  $TiCl_4$ :ä, ja seos kuumennettiin 120 °C:seen 1 tunniksi. Lopuksi seos jätettiin laskeutumaan ja neste juoksetettiin pois sen ollessa  
10 yhä kuuma; jäljelle jäänyt kiinteä aine pestiin 200 ml:lla vedetöntä heksaania, jonka lämpötila oli 60 °C, ja kolmesti huoneen lämpötilassa.

Kiinteä aine kuivattiin sitten alipaineessa.

#### Propeenin polymerointi

15           Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun autoklaaviin (4 dm<sup>3</sup>), joka on varustettu sekoittimella ja termostaattijärjestelmällä ja johon oli syötetty typpeä 1 tunti lämpötilassa 70 °C ja sitten propeenina, lisättiin lämpötilassa 30 °C sekoittamatta mutta pitäen yllä pieni propeenivirtaus katalyysaattorijärjestelmä, joka koostui edellä  
20 mainitun kiintään katalyysaattorikomponentin suspensiosta heksaanissa (80 ml), Al-trietyylistä (0,76 g) ja difenyylidimetoksisilaanista (DPMS, 8,1 mg). Suspensio valmistettiin juuri ennen koetta.

25           Sitten autoklaavi suljettiin ja sinne syötettiin 1 dm<sup>3</sup> (NTP) H<sub>2</sub>:ä. Lisättiin sekoittaen 1,2 kg nestemäistä propeenina ja lämpötila nostettiin arvoon 70 °C 5 min:ssa ja pidettiin tässä arvossa 2 tuntia.

30           Kokeen lopussa sekoitus pysäytettiin ja mahdollinen reagoimaton propeeni poistettiin. Kun autoklaavi oli jäähtynyt huoneen lämpötilaan, polymeeri otettiin talteen ja kuivattiin sitten lämpötilassa 70 °C typpivirran alla lämpökaapissa ja analysoitiin sen jälkeen.

#### Eteenin kopolymerointi 1-buteenin kanssa (LLDPE)

35           Edellä kuvattuun autoklaaviin syötettiin propaania propeenin sijasta. Katalyyttijärjestelmä, joka koostui

heksaanista (25 ml), Al-tri-isobutyylistä (1,05 g) ja edellä mainitusta katalyyttikomponentista, syötettiin autoklaaviin huoneen lämpötilassa pitäen yllä pieni propanivirtaus. Painetta nostettiin 5,5 bar H<sub>2</sub>:llä ja sitten 2 bar eteenillä ja esipolymeroitiin eteeniä, kunnes oli kulunut 15 g eteeniä (45 °C).

Propaani ja vety poistettiin, ja kun autoklaavi oli pesty, H<sub>2</sub>:llä, muodostettiin kaasufaasi käyttämällä 37,0 g eteeniä, 31,9 g 1-buteenia ja painetta 1,8 bar vastaava määrä H<sub>2</sub>:ä (kokonaispaine 15 atm).

Sitten syötettiin eteenin ja 1-buteenin seosta massasuhteessa 9:1 lämpötilassa 70 °C 2 tuntia.

Lopuksi autoklaavista laskettiin kaasut pois ja se jäähdytettiin nopeasti huoneen lämpötilaan.

Talteen otettua kopolymeeriä kuivattiin typhen alla lämpötilassa 70 °C lämpökaapissa 4 tuntia.

#### Eteenin kopolymerointi

Ruostumattomasta teräksestä valmistettu autoklaavi (2,5 dm<sup>3</sup>), joka oli varustettu sekoittimella ja termostaattijärjestelmällä, huuhdottiin edellä propeenikokeen yhteydessä kuvatulla tavalla mutta käyttämällä eteeniä propeenin sijasta.

Lämpötilassa 45 °C syötettiin H<sub>2</sub>-virrassa 900 ml liuosta, joka sisälsi 0,5 g/l Al-tri-isobutyylia vedettömässä heksaanissa, ja heti sen jälkeen katalyyttikomponentti suspendoituna edellä mainittuun liuokseen (100 ml).

Lämpötila nostettiin nopeasti arvoon 70 °C ja syötettiin H<sub>2</sub>:ä, kunnes paine saavutti arvon 3 bar, ja sitten eteeniä paineeseen 10,5 bar asti. Näitä olosuhteita pidettiin yllä 3 tuntia syöttäen jatkuvasti uutta eteeniä kuluneen tilalle. Polymerointireaktion loputtua autoklaavi tyhjennettiin nopeasti kaasuista ja jäähdytettiin huoneen lämpötilassa.

Polymerointisuspensio suodatettiin ja kiinteää jäännöstä kuivattiin typen alla lämpötilassa 60 °C 8 tuntia.

Esimerkki 1

5 Pallomaisesta  $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ -additiotuotteesta (joka oli valmistettu yleisessä menetelmässä kuvatulla tavalla) poistettiin alkoholia, kunnes saavutettiin EtOH:n ja  $MgCl_2$ :n välinen moolisuhde 1,7.

10 Saatiin tuote, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- huokoisuus (elohopea) = 0,904 cm<sup>3</sup>/g
- pinnan ala = 9,2 m<sup>2</sup>/g
- irtotiheys = 0,607 g/cm<sup>3</sup>.

15 Tästä additiotuotteesta valmistettiin yleisen menetelmän yhteydessä kuvatulla tavalla pallomaisessa muodossa oleva kiinteä katalyytti, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- Ti = 2,5 paino-%
- DIBF = 8,2 paino-%

20

- huokoisuus = 0,405 cm<sup>3</sup>/g
- pinnan ala = 249 m<sup>2</sup>/g
- irtotiheys = 0,554 g/cm<sup>3</sup>.

25 Tämän komponentin röntgenspektrissä ei esiintynyt heijastuksia 2θ-kulmalla 14,958; sen sijaan siinä näkyi valoilmio, jolla oli maksimi-intensiteetti 2θ-arvolla 34,72°.

30 Tätä katalyyttikomponenttia käytettiin polymeeroitaessa propeenina noudattamalla yleisessä osassa kuvattua menetelmää. Käytettäessä 0,01 g komponenttia saatiin 430 g polymeeriä, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- ksyleeniin lämpötilassa 25 °C liukeneva fraktio = 2,4 %
- MIL = 2,5 g/10 min

35

- irtotiheys = 0,48 g/cm<sup>3</sup>



- muoto: 100-%:isesti pallomaisia hiukkasia, joiden läpimitta oli alueella 1000 - 5000  $\mu$
- valuvuus = 10 s.

Esimerkki 2

5 Poistamalla osittain alkoholi (esimerkin 1 mukaisesti) pallomaisesta  $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ -additiotuotteesta, joka oli samoin valmistettu esimerkissä 1 esitetyllä menetelmällä, valmistettiin additiotuote, jossa EtOH:n ja  $MgCl_2$ :n välinen moolisuhde oli 1,5 ja jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- huokoisuus (elohopea) = 0,946  $cm^3/g$
- pinnan ala = 9,1  $m^2/g$
- irtotiheys = 0,564  $g/cm^3$ .

15 Tästä additiotuotteesta valmistettiin edellä kuvatulla  $TiCl_4$ -käsittelyllä pallomainen katalyyttikomponentti, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- Ti = 2,5 paino-%
- DIBF = 8,0 paino-%
- huokoisuus = 0,389  $cm^3/g$
- 20 - pinnan ala 221  $m^2/g$
- irtotiheys = 0,555  $g/cm^3$ .

Tämän komponentin röntgenspektrissä ei esiintynyt heijastuksia  $2\theta$ -kulmalla 14,95°; siinä näkyi vain valoilmio, jolla oli maksimi-intensiteetti  $2\theta$ -arvolla 2,5780°.

25 Tätä katalyyttiä käytettiin polymeroitaessa propeenia esimerkin 1 mukaisella menettelyllä.

Käytettäessä 0,015 g katalyyttiä saatiin 378 g polypropeenia, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- 30 - ksyleeniin lämpötilassa 25 °C liukeneva fraktio = 2,6 %
- MIL = 2,8 g/10 min
- irtotiheys = 0,395  $g/cm^3$
- morfologia = 100-%:isesti pallomaisia hiukkasia,
- 35 joiden läpimitta oli alueella 1000 - 5000  $\mu m$
- valuvuus = 12 s.

Esimerkki 3

Poistamalla osittain alkoholia (esimerkin 1 mukaisesti) pallomaisesta  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ -additiotuotteesta, joka samoin oli valmistettu edletävissä esimerkeissä kuvatulla menetelmällä, saatiin additiotuote ( $\text{EtOH}:\text{MgCl}_2 = 1$ ), jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- huokoisuus (elohopea) =  $1,208 \text{ cm}^3/\text{g}$
- pinnan alla  $11,5 \text{ m}^2/\text{g}$
- irtotiheys =  $0,535 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Mainitusta additiotuotteesta valmistettiin  $\text{TiCl}_4$ -reaktiolla edeltävissä esimerkeissä kuvatulla menetelmällä pallomainen katalyyttikomponentti, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- Ti = 2,2 paino-%
- DIBF = 6,8 paino-%
- huokoisuus =  $0,261 \text{ cm}^3/\text{g}$
- pinnan ala =  $66,5 \text{ m}^2/\text{g}$
- näennäistiheys =  $0,440 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Tämän katalyyttikomponentin röntgenspektrissä näkyi heijastus  $2\theta$ -arvolla  $14,95^\circ$  samoin kuin  $2\theta$ -arvolla  $35^\circ$ .

Käytettäessä  $0,023 \text{ g}$  tätä katalyyttikomponenttia propeenin polymeroinnissa, jossa käytettiin esimerkin 1 mukaisia olosuhteita, saatiin  $412 \text{ g}$  polypropeenia, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- ksyleeniin huoneen lämpötilassa liukeneva fraktio = 3,0 %
- MIL =  $3,2 \text{ g}/10 \text{ min}$
- irtotiheys =  $0,35 \text{ g}/\text{cm}^3$
- muoto = 100-%:isesti pallomaisia hiukkasia, joiden läpimitta oli alueella  $500 - 5000 \mu\text{m}$
- valuvuus 12 s.

Noudattamalla edellä yleisesti kuvattua menettelyä eteenin ja buteenin kopolymeroimiseksi käytettiin  $0,0238 \text{ g}$  katalyyttikomponenttia, jolloin saatiin  $240 \text{ g}$  kopolymeriä, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- sitoutunut buteeni = 8,3 paino-%
- ksyleeniin huoneen lämpötilassa liukeneva fraktio = 12,2 %
- MIE = 12 g/10 min
- MIF = 12 g/10 min
- MIF:MIE = 30
- muoto: 100-%:isesti pallomaisia hiukkasia, joiden läpimitta on alueella 500 - 5000  $\mu\text{m}$ .

#### Esimerkki 4

10 Poistamalla osittain alkoholi (esimerkin 1 mukaisesti) pallomaisesta  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ -additiotuotteesta, joka oli valmistettu edeltävissä esimerkeissä kuvatulla tavalla, saatiin additiotuote ( $\text{EtOH}:\text{Mg} = 0,4$ ), jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- 15
- huokoisuus (elohopea) = 1,604  $\text{cm}^3/\text{g}$
  - pinnan ala = 36,3  $\text{m}^2/\text{g}$
  - näennäistiheys = 0,410  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Käsittelemällä tämä kantoaine  $\text{TiCl}_4$ :lla lämpötilassa 135 °C käyttämällä pitoisuutta 50 g/l ja tekemällä kolme 1 tunnin mittaista käsittelyä saatiin pallomainen katalyyttikomponentti, jolla ylimääräisen  $\text{TiCl}_4$ :n poiston, pesun ja kuivauksen jälkeen oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- 25
- Ti = 2,6 paino-%
  - huokoisuus = 0,427  $\text{cm}^3/\text{g}$
  - pinnan ala = 66,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Tämän komponentin röntgenspektrissä näkyi heijastus  $2\theta$ -kulmalla 14,95° samoin kuin  $2\theta$ -kulmalla 35°.

30 Käytettäessä 0,012 g tätä katalyyttikomponenttia polymeroitaessa eteeniä yleisessä osassa kuvatulla menetelmällä saatiin 400 g polyeteeniä, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- 35
- MIE = 0,144 g/10 min
  - MIF = 8,87 g/10 min
  - MIF/MIE = 61,6

- muoto = 100-%:isesti pallomaisia hiukkasia, joiden läpimitta oli alueella 1000 - 5000  $\mu\text{m}$

- valuvuus = 12 s

- näennäistiheys = 0,38 g/cm<sup>3</sup>.

5

#### Esimerkki 5

Poistamalla osittain alkoholi (esimerkin 1 mukaisesti) pallomaisesta MgCl<sub>2</sub>·3EtOH-additiotuotteesta, joka oli valmistettu edeltävissä esimerkeissä kuvatulla tavalla, saatiin additiotuote, jolla EtOH:n ja MgCl<sub>2</sub>:n välinen moolisuhde oli 0,15 ja jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

10

- huokoisuus (elohopea) = 1,613 cm<sup>3</sup>/g

- pinnan ala = 22,2 m<sup>2</sup>/g

15

Tämän komponentin röntgenspektrissä esiintyi heijastus 2 $\theta$ -kulmalla 14,95° samoin kuin 2 $\theta$ -kulmalla 35°.

Käytettäessä 0,03 g tätä komponenttia eteenin polymeroinnissa esimerkissä 4 kuvatulla tavalla saatiin 380 g polyeteeniä, jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

20

- MIE = 0,205 g/10 min

- MIF = 16,42 g/10 min

- MIF/MIE = 80,1

- valuvuus 12 s

- näennäistiheys = 0,40 g/cm<sup>3</sup>

25

#### Esimerkki 6

Valmistettiin MgCl<sub>2</sub>·1EtOH-additiotuote esimerkissä 3 kuvatulla menetelmällä, mutta käytettiin lähtöaineen, MgCl<sub>2</sub>·3EtOH:n, valmistukseen käytetyssä alkoholissa 2 paino-% vettä.

30

Additiotuote sisälsi alkoholin poiston jälkeen 3 paino-% vettä. Mainitusta additiotuotteesta saatiin TiCl<sub>4</sub>-käsittelyllä ja DIBF-käsittelyllä esimerkin 1 mukaisesti pallomainen katalyyttikomponentti, jolla oli seuraava koostumus painoprosentteina ilmoitettuna:

35

- Ti = 2,35 %

- DIBF = 6,9 %.

Käytettäessä 0,025 g tätä komponenttia polymeroitaessa propeenä esimerkin 1 mukaisesti saatiin 410 g polymeeriä, jonka hiukkaset olivat pallomaisia ja jolla oli seuraavat tunnusmerkilliset piirteet:

- 5           - ksyleeniin lämpötilassa 25 °C liukeneva fraktio =  
            3,1 %
- MIL = 3,0 g/10 min
- näennäistiheys = 0,35 g/cm<sup>3</sup>
- muoto = 100-%:isesti pallomaisia hiukkasia, joi-
- 10       den läpimitta oli alueella 100 - 5000 μm
- valuvuus = 13 s.

## Patenttivaatimukset

1. Olefiinien polymerointiin soveltuva katalyytti-  
komponentti, joka sisältää titaaniyhdistettä, jossa on  
5 ainakin yksi Ti-halogeenisidos, vedettömällä magnesiumklo-  
ridikantoaineella ja joka on pallomaisten hiukkasten  
muodossa, joiden keskimääräinen läpimitta on 10 - 350  $\mu\text{m}$ ,  
pinnan ala 20 - 250  $\text{m}^2/\text{g}$  ja huokoisuus yli 0,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  
t u n n e t t u siitä, että sillä on röntgenspektri, jos-  
10 sa a) esiintyvät heijastukset  $2\theta$ -kulman arvoilla  $35^\circ$  ja  
 $14,95^\circ$  tai b) heijastusta  $2\theta$ -kulman arvolla  $35^\circ$  ei enää  
esiinny, vaan sen on korvannut maksimi-intensiteettinen  
valoilmio  $2\theta$ -kulmien  $33,5^\circ$  ja  $35^\circ$  välillä eikä heijastus-  
ta  $2\theta$ -kulman arvolla  $14,95^\circ$  esiinny, ja jolloin katalyyt-  
15 tikomponentti on valmistettu saattamalla titaaniyhdiste  
reagoimaan  $\text{MgCl}_2/\text{ROH}$ -additiotuotteen kanssa, jossa R on  
alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka sisältää 1 -  
12 hiiliatomia, jolloin additiotuote sisältää 0,15 - 2  
moolia alkoholia yhtä moolia kohti  $\text{MgCl}_2$  ja se on saatu  
20 sulattamalla magnesiumkloridi/alkoholi-additiotuotteita,  
jotka sisältävät sellaisen määrän alkoholimooleja, että  
additiotuote on kiinteä huoneen lämpötilassa, mutta sulaa  
lämpötilassa 100 - 130  $^\circ\text{C}$ , jolloin saadaan pallomaisia  
hiukkasia, ja poistamalla osittain alkoholia pallomaisten  
25 hiukkasten muodossa olevasta additiotuotteesta, kunnes  
saadaan haluttu alkoholipitoisuus.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen komponentti,  
t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi sellaisen  
määrän elektroneja luovuttavaa yhdistettä, että mainitun  
30 donorin ja magnesiumkloridin moolisuhde on 1:4 - 1:20.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen komponent-  
ti, t u n n e t t u siitä, että sen pinnan ala on alle  
100  $\text{m}^2/\text{g}$  ja huokoisuus yli 0,44  $\text{cm}^3/\text{g}$  ja sillä on tyyppiä  
a oleva röntgenspektri.

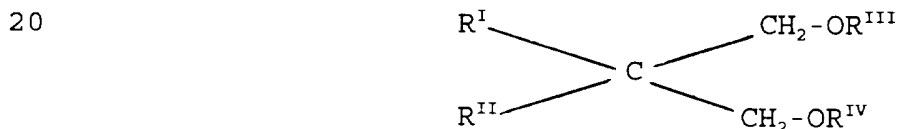
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen komponentti, t u n n e t t u siitä, että sen pinnan ala on yli 60 m<sup>2</sup>/g ja huokoisuus 0,2 - 0,4 cm<sup>3</sup>/g ja sillä on tyyppiä b oleva röntgenspektri.

5 5. Yhden tai useamman edellä esitetyn patenttivaa-  
timuksen mukainen komponentti, t u n n e t t u siitä,  
että huokosten kokojakautuma on sellainen, että vähintään  
50 %:lla niistä säde on suurempi kuin 10 nm.

10 6. Yhden tai useamman edellä esitetyn patenttivaa-  
timuksen mukainen komponentti, t u n n e t t u siitä,  
että titaaniyhdiste on TiCl<sub>4</sub>.

15 7. Jonkin patenttivaatimuksen 2 - 6 mukainen kompo-  
nentti, t u n n e t t u siitä, että elektroneja luovutta-  
va yhdiste on ftaalihapon alkyyli-, sykloalkyyli- tai  
aryyliesteri.

8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 2 - 6  
mukainen komponentti, t u n n e t t u siitä, että elekt-  
roneja luovuttava yhdiste on 1,3-dieetteri, jonka kaava on



25 jossa R<sup>I</sup> ja R<sup>II</sup>, jotka voivat olla samoja tai erilaisia,  
ovat alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmiä, jotka si-  
sältävät 1 - 18 hiiliatomia; ja R<sup>III</sup> ja R<sup>IV</sup>, jotka voivat  
olla samoja tai erilaisia, ovat 1 - 4 hiiliatomia sisältä-  
viä alkyyliryhmiä.

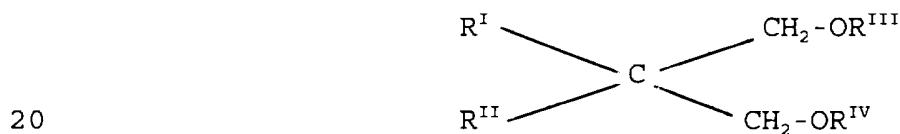
30 9. Yhden tai useamman edellä esitetyn patenttivaa-  
timuksen mukainen komponentti, t u n n e t t u siitä,  
että titaaniyhdisteen määrä siinä on 0,5 - 10 p-% metal-  
lisena Ti:na ilmaistuna.

35 10. Olefiinien polymerointiin soveltuva katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenti-  
vaatimuksen 1 mukaisen katalyyttikomponentin ja Al-tri-  
alkyyliyhdisteen välistä reaktiotuotetta.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen katalyytti, tunnettu siitä, että katalyytin valmistuksessa käytetään elektroneja luovuttavaa yhdistettä (ulkoista donoria).

5 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen katalyytti, tunnettu siitä, että kiinteä katalyyttikomponentti sisältää elektroneja luovuttavaa yhdistettä, jona tulevat kysymykseen ftaalihapon alkyyli-, sykloalkyyli- ja aryyliesterit, ja ulkoinen donori on piiyhdiste, jonka  
10 kaava on  $R_1R_2Si(OR)_2$ , jossa  $R_1$  ja  $R_2$ , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyliiryhmiä, jotka sisältävät 1 - 18 hiiliatomia, ja R on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen katalyytti,  
15 tunnettu siitä, että ulkoisena donorina siinä on 1,3-dieetteri, jonka kaava on



jossa  $R^I$  ja  $R^{II}$ , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyliiryhmiä, jotka sisältävät 1 - 18 hiiliatomia; ja  $R^{III}$  ja  $R^{IV}$ , jotka voivat  
25 olla samoja tai erilaisia, ovat 1 - 4 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä.



## Patentkrav

1. Katalyt Komponent, som är lämplig för polymerisation av olefiner och som innehåller en titanförening med  
5 åtminstone en Ti-halogenbindning, vilken komponent är på en vattenfri magnesiumkloridbärare och är i form av sfäriska partiklar, som har en genomsnittlig diameter av 10 - 350  $\mu\text{m}$ , en ytarea av 20 - 250  $\text{m}^2/\text{g}$  och en porositet över 0,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , k ä n n e t e c k n a d därav, att den har  
10 ett röntgenspektrum, som a) uppvisar reflektioner vid 2 $\nu$ -vinkelns värden 35° och 14,95° och b) ej mera uppvisar en reflektion vid 2 $\nu$ -vinkelns värde 35°, utan den är ersatt med ett ljusfenomen med maximiintensitet mellan 2 $\nu$ -vinklar 33,5° och 35°, och en reflektion vid 2 $\nu$ -vinkelns  
15 värde 14,95° ej förekommer, och varvid katalytkomponenten är framställd genom att omsätta en titanförening med en  $\text{MgCl}_2/\text{ROH}$ -additionsprodukt, där R är en alkyl-, cykloalkyl- eller arylgrupp, som innehåller 1 - 12 kolatomer, varvid additionsprodukten innehåller 0,15 - 2 mol alkohol  
20 per en mol  $\text{MgCl}_2$  och den erhållits genom att smälta magnesiumklorid/alkohol-additionsprodukter, som innehåller en sådan mängd av alkoholer, att additionsprodukten är fast vid rumtemperatur, men smälter vid en temperatur av 100 - 130 °C, varvid erhålls sfäriska partiklar, och genom  
25 att delvis avlägsna alkohol från additionsprodukten, som är i form av sfäriska partiklar, tills en önskad alkoholhalt erhålls.

2. Komponent enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare innehåller en  
30 sådan mängd av en elektrondonerande förening, att molförhållandet mellan nämnda donor och magnesiumklorid är 1:4 - 1:20.

3. Komponent enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den har en ytarea under 100

m<sup>2</sup>/g, en porositet över 0,44 cm<sup>3</sup>/g och ett röntgenspektrum av typ a.

4. Komponent enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den har en ytarea över 60  
5 m<sup>2</sup>/g, en porositet av 0,2 - 0,4 cm<sup>3</sup>/g och ett röntgen-  
spektrum av typ b.

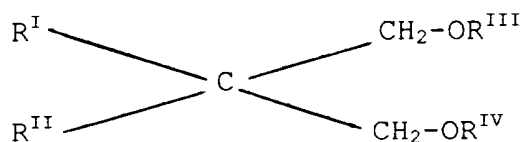
5. Komponent enligt ett eller flera av de före-  
gående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att  
porerna har en sådan storleksfördelning, att minst 50 % av  
10 dessa har ett radius större än 10 nm.

6. Komponent enligt ett eller flera av de före-  
gående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att  
titanföreningen är TiCl<sub>4</sub>.

7. Komponent enligt något av patentkrav 2 - 6,  
15 k ä n n e t e c k n a d därav, att den elektrondonerande  
föreningen är en alkyl- cykloalkyl- eller arylester.

8. Komponent enligt ett eller flera av patentkrav  
2 - 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den elektron-  
donerande föreningen är en 1,3-dieter, som har formeln:

20



25 där R<sup>I</sup> och R<sup>II</sup>, vilka kan vara lika eller olika, är alkyl-,  
cykloalkyl- eller arylgrupper, som innehåller 1 - 18 kola-  
tomer; och R<sup>III</sup> och R<sup>IV</sup>, vilka kan vara lika eller olika,  
är alkylgrupper, som innehåller 1 - 4 kolatomer.

9. Komponent enligt ett eller flera av de före-  
30 gående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att  
den innehåller titanföreningen i en mängd av 0,5 - 10  
vikt-% beräknat som metallisk Ti.

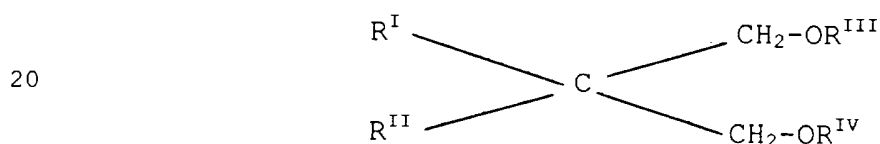
10. Katalyt som är lämplig för polymerisation av  
olefiner, k ä n n e t e c k n a d därav, att den in-

nehåller en reaktionsprodukt av en katalyt Komponent enligt patenkrav 1 och en Al-trialkyلفörening.

11. Katalyt enligt patenkrav 10, k ä n n e - t e c k n a d därav, att en elektrondonerande förening 5 (en yttre donör) används vid framställning av katalyten.

12. Katalyt enligt patenkrav 11, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den fasta katalyt Komponent innehåller en elektrondonerande förening, som är vald bland alkyl-, cykloalkyl- och arylestrar av ftalsyra, den yttre 10 donorn är en kiselförening, som har formeln  $R_1R_2Si(OR)_2$ , där  $R_1$  och  $R_2$ , vilka kan vara lika eller olika, är alkyl-, cykloalkyl- eller arylgrupper, vilka innehåller 1 - 18 kolatomer, och R är en alkylgrupp innehållande 1 - 4 kolatomer.

13. Katalyt enligt patenkrav 11, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den som yttre donör innehåller en 1,3-dieter, som har formeln



där  $R^I$  och  $R^{II}$ , vilka kan vara lika eller olika, är alkyl-, cykloalkyl- eller arylgrupper, som innehåller 1 - 18 kolatomer; och  $R^{III}$  och  $R^{IV}$ , vilka kan vara lika eller olika, 25 är alkylgrupper innehållande 1 - 4 kolatomer.