



C (45) Patenti myönnetty
Patent mallelat 03 03 1983

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 F 4/64, 4/02, 10/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	861386
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	01.04.86
(23) Alkuperä - Giltighetsdag	01.04.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	02.10.87
(44) Nähtävöksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.04.88
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	

(71) Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, Suomi-Finland(FI)

(72) Thomas Garoff, Helsingfors, Suomi-Finland(FI)

(74) Forssén & Salomaa Oy

(54) Katalyyttikomponentteja alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten ja menetelmä niiden valmistamiseksi - Katalytkomponenter för polymeringskatalyter av alfaolefiner och förfarande för deras framställning

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu katalyyttikomponenttiin sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävään kiinteään kantoainekomponentin reagoitessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa, ja menetelmään sen valmistamiseksi. Katalyyttikomponentti on muodostettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu

- liuottamalla suolahappoon magnesiumyhdistettä valittuna ryhmästä hydroksidi, karbonaatti ja oksidi sekä niitä sisältävät luonnonmineraalit ja synteettiset mineraalit
- haihduttamalla liuos kuiviin
- kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C
- liuottamalla magnesiumikomponentti etanoliin
- kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksotaisella atseotrooppitislauksella, ja
- saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;

reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser en katalytkomponent för sådana polymerisationskatalyter för alfaolefiner, vilka består av en organoaluminiumförening, en yttre elektrondonor samt en fast katalytkomponent som innehåller magnesium, som erhållits under det att den fasta bärämneskomponenten som innehåller magnesium reagerat med en titanhalogenförening, och ett förfarande för framställning av denna. Katalytkomponenten har bildats genom att bringa en fast bärämneskomponent, som framställts

- genom upplösning av en magnesiumförening i saltsyra, varvid magnesiumföreningen är en hydroxid, ett karbonat, en oxid eller ett naturmineral eller syntetiskt mineral som innehåller dessa
- genom indunstning av lösningen
- genom upphettning av den erhållna saltblandningen vid en temperatur av 130-150°C
- genom upplösning av magnesiumkomponenten i etanol
- genom torkning av magnesiumkomponentens etanol-lösning genom stegvis azeotrop-destillering, och
- genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten ur etanol-lösningen;

att reagera med en titanhalogenförening i närvaro av en inre elektrondonor eller utan elektrondonor.

1 Katalyyttikomponentteja alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä
varten ja menetelmä niiden valmistamiseksi
Katalytkomponenter för polymeriseringskatalyter av alfaolefiner
och förfarande för deras framställning

5

Keksintö koskee katalyyttikomponentteja sellaisia alfaolefiinien poly-
merointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä,
10 elektronidonorista sekä kiinteästä katalyyttikomponentista, joka on saatu
magnesiumia sisältävän yhdisteen reagoidessa titaanihalogeeniyhdisteen
kanssa. Keksintö koskee myös menetelmää näiden katalyyttikomponenttien
valmistamiseksi sekä menetelmää alfaolefiinien, erikoisesti propeenin
polyeroimiseksi näitä katalyyttikomponentteja hyväksikäyttäen.

15

Alfaolefiinien polymeroimiseksi tunnetaan korkean aktiivisuuden omaavia
katalyyttejä, jotka on valmistettu alumiinialkyyliyhdisteestä, elektroni-
donorista sekä erilaisia magnesiumyhdisteitä käsittävällä kantoaineella
olevasta halogenidusta titaaniyhdisteestä. Magnesiumyhdisteenä on taval-
20 lisesti käytetty kloorattuja magnesiumyhdisteitä, jotka voivat olla mm.
vedetöntä magnesiumdikloridia yksin tai yhdessä muiden magnesiumyhdis-
teiden kanssa tai orgaanista magnesiumyhdistettä, joka on valmistettu
halogenoimalla orgaanisia magnesiumyhdisteitä klooria sisältävien yhdis-
teiden avulla.

25

Tämäntyyppisissä polymerointikatalyyteissä kiinteän kantoainekomponentin
ominaisuuksilla on huomattava vaikutus lopullisen katalyytin ominaisuuks-
siin, esimerkiksi aktiivisuuteen. Näihin ominaisuuksiin voidaan oleelli-
30 sesti vaikuttaa kantoainekomponentin valmistustavalla.

30

Esilläoleva keksintö koskee katalyyttikomponentteja, joissa kantoaine-
komponentti on valmistettu magnesiumia sisältävistä yhdisteistä, jotka
voivat olla luonnonmineraaleja tai synteettisiä mineraaleja. Magnesium-
mineraalien käyttö lähtöaineena valmistettaessa inerttejä kantoainekompo-
35 nentteja Ziegler-Natta-katalyyttejä varten olefiinien polymeroimiseksi
ei ole sinänsä uutta.

1 On osoittautunut vaikeaksi valmistaa erilaisista magnesiumyhdisteistä ja
niitä sisältävistä mineraaleista aktiivisia Ziegler-Natta-katalyyttejä
varsinkin propeenin polymerointiprosesseja varten, koska katalyytit kysei-
5 sissä prosesseja varten ovat hyvin herkkiä kosteudelle ja kantoaineen sisäl-
tämälle kidevedelle. Jo pienetkin kidevesimäärät pienentävät merkittävästi
katalyytin aktiivisuutta.

Keksinnön kohteena ovat katalyyttikomponentit sellaisia alfaolefiinien
polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdis-
10 teestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä katalyyttikompo-
nentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekom-
ponentin reagoidessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa ja joissa ei ole
edellämainittuja haittoja ja soveltuvat siten käytettäväksi propeenin
polymeroinnissa.

15

Keksinnön mukainen katalyyttikomponentti on tunnettu siitä, että se on
muodostettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu

- a) liuottamalla suolahappoon magnesiumyhdistettä valittuna ryhmästä
20 hydroksidi, karbonaatti ja oksidi sekä niitä sisältävät luonnonmine-
raalit ja synteettiset mineraalit
b) haihduttamalla liuos kuiviin
c) kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C
d) liuottamalla magnesiumkomponentti etanoliin
25 e) kuivaamalla magnesiumkomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseo-
trooppitislauksella, ja
f) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;

30 reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin
läsnäollessa tai ilman elektronidonorina.

Keksintö koskee myös menetelmää katalyyttikomponenttien valmistamiseksi
sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostu-
vat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiin-
35 teästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu
magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoidessa titaani-
halogeeniyhdisteen kanssa. Keksinnön mukainen menetelmä on tunnettu siitä,

- 1 että katalyyttikomponentti, joka on saatu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu
- a) liuottamalla suolahappoon magnesiumyhdistettä valittuna ryhmästä
 - 5 hydroksidi, karbonaatti ja oksidi sekä niitä sisältävät luonnonmineraalit ja synteettiset mineraalit
 - b) haihduttamalla liuos kuiviin
 - c) kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C
 - d) liuottamalla magnesiumikomponentti etanoliin
 - 10 e) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella, ja
 - f) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;

- reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin
15 läsnäollessa tai ilman elektronidonorina.

Keksinnön mukainen katalyyttikomponentti ja siinä käytetty kantoainekomponentti antaa useita etuja verrattuna tavanomaisilla synteositekniikoilla valmistettuihin magnesiumia sisältäviin kantoainekomponentteihin. Esimerkiksi kantoainekomponentin valmistuksessa voidaan käyttää avointa reaktio-
20 astiaa ja koska synteesi ei ole happi- ja kosteusherkkä, ei synteessissä tarvita inerttiä typpiä atmosfääriä. Verrattuna kantoaineisiin, jotka on valmistettu halogenoimalla magnesiumyhdistettä sisältävää orgaanista kantoainekomponenttia keksinnön mukainen kantoainekomponentti on helpompi ja
25 halvempi valmistaa. Suolahappo on kloorausväliaineena halvin mahdollinen ja valmistuksessa voidaan käyttää tavanomaisia suolahapon vesiliuoksia, koska kidevesi voidaan poistaa yksinkertaisella tavalla. Lisäksi kantoainekomponentin valmistuksessa voidaan käyttää suolahappoa ylimäärin, koska suolahappo on helppo poistaa seuraavassa synteosivaiheessa. Vielä
30 eräs etu keksinnön mukaisessa katalyyttikomponentissa ja menetelmässä on se, että sivutuotteina mahdollisesti syntyvät magnesiumtuotteet, kuten MgOHCl, jotka huonontavat katalyytin ominaisuuksia, poistuvat tehokkaasti keksinnön mukaisesta katalyyttikomponentista.

- 35 Paitsi puhtaita magnesiumyhdisteitä voidaan keksinnön mukaisesti käyttää myös sekasuoloja. Yleisesti voidaan keksinnön mukaisesti käytettäviä magnesiumyhdisteitä esittää kaavalla $(\text{MgCO}_3)_x (\text{Mg}(\text{OH})_2)_y (\text{H}_2\text{O})_z$, missä

1 x ja y = 0-10 ja riippuen x:n ja y:n arvoista z = 0-30. Yleisin tällainen magnesiumsekasuola on $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5 Keksinnön mukaista katalyyttikomponenttia valmistettaessa ensimmäisenä vaiheena on magnesiumyhdisteen liuottaminen suolahappoon. Magnesiumyhdiste voi olla jauheen tai rakeiden muodossa, mutta mieluummin kuitenkin vesisuspensiona. Useimmat magnesiumyhdisteet voidaan sekoittaa veteen homogeeniseksi suspensioksi ja tällaisen suspension käyttö on edullista, koska se hillitsee liian kiivaan reaktion suolahappoa lisättäessä. Sopiva vesimäärä voidaan valita väliltä 5-100 ml/g Mg-yhdistettä.

15 Suolahappo lisätään edullisesti väkevänä vesiliuoksena. Suolahappoa lisättäessä magnesiumyhdiste liukenee kokonaan, kun suspension pH on laskenut riittävän alas. Suolahappoa lisätään niin paljon, että pH laskee ainakin arvoon 3, mieluummin jopa arvoon 1. Jos suolahappoa lisätään liian vähän, saattaa suuri osa magnesiumkomponentista jäädä liukenematta.

20 Kun magnesiumyhdiste on liuotettu suolahappoon, liuos haihdutetaan seuraavassa vaiheessa kuiviin. Samalla haihtuu ylimäärä suolahaposta. Haihduttamisen jälkeen suolaseosta kuumennetaan lievästi lämpötilassa $130-150^\circ\text{C}$. Tarvittava kuumennusaika on välillä 0,5-1,5 tuntia, sopivimmin noin 1 tunti. Liian korkea lämpötila aiheuttaa magnesiumkomponentin hajoamista magnesiumoksidiksi ja hydroksidiksi, jolloin saanto pienenee.

25 Kuumennuksen jälkeen suolaseos liuotetaan etanoliin, jolloin kantoaineeksi sopiva magnesiumkomponentti liukenee täydellisesti. Liukenemattomat aineosat voidaan erottaa sentrifugoimalla tai suodattamalla etanoliliuoksesta. Kalsinoimissa mahdollisesti syntyneet liukenemattomat magnesiumyhdisteet, kuten esimerkiksi magnesiumoksidiksi saadaan siten yksinkertaisella tavalla erotetuksi.

35 Saatu kirkas etanoliliuos sisältää nyt pelkästään kidevedellistä magnesiumkomponenttia. Kideveden poistaminen on välttämätöntä aktiivisen katalyyttikomponentin aikaansaamiseksi. Keksinnön mukaisesti kidevesi poistetaan tislamalla jaksottaisen atseotrooppitislauksen avulla. Tislauksen aikana liuoksesta poistuu alkoholin ja veden seosta, jolloin uutta kidevettä

- 1 siirtyy etanoliliuokseen. Lisäämällä uutta vedetöntä etanolia liuokseen ja tislaamalla toistuvasti saadaan kidevesi poistetuksi kokonaan magnesiumkomponentista.
- 5 Tarvittavien atseotrooppitislaujaksojen määrä riippuu liuoksessa olevan veden määrästä ja katalyytin käyttötarkoituksesta. Jos katalyyttiä on tarkoitus käyttää eteenin polymeroinnissa, jaksoja tarvitaan vähemmän, esimerkiksi 1-5. Valmistettaessa kantoainekomponenttia propeenin polyme-
10 muksen mukaan saavutetaan, jos tislauksjaksoja on 8-15 kpl, edullisesti 10-12 kpl. Tällöin kantoainekomponentin vesipitoisuus saadaan laskemaan arvoon 0,3 mol kidevettä, jota voidaan pitää ylärajana propeenin polyme-
rointikatalyyttejä varten.
- 15 Kideveden kuivatuksen jälkeen suoritetaan magnesiumkantoainekomponentin saostaminen siirtämällä kuivatettu etanoliliuos kylmään liuottimeen, jolloin magnesiumkomponentti saostuu. Sopivia liuottimia ovat tavalliset liuottimina käytettävät orgaaniset hiilivedyt. Heptaani on erittäin sopiva liuotin, koska sen kiehumispiste on riittävän korkea, jotta jälkeensä
20 suoritettavassa titanointivaiheessa titaani ehtii reagoida ja toisaalta riittävän alhainen, että kantoainekomponentti ei sula titanointivaiheessa.
- Lisättäessä magnesiumkomponenttia sisältävä etanoliliuos kylmään heptaaniin kantoainekomponentti saostuu hienojakoisessa muodossa. Pesun ja kuivauksen jälkeen kantoainekomponentti titanoidaan titaanitetrakloridin avulla sinänsä tunnetulla tavalla katalyyttikomponentin valmistamiseksi.
- 25 Titanointi voi tapahtua esimerkiksi siten, että kiinteä kantoainekomponentti sekoitetaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa yhden tai useamman kerran. Ennen titanointia, sen aikana tai sen jälkeen voidaan katalyyttikomponenttia lisäksi käsitellä sisäisen elektronidonoriyhdisteen avulla. Mieluimmin titanointi suoritetaan kahdessa vaiheessa, joiden välissä voidaan lisätä sisäistä elektronidonoria, joka on tyypiltään tavallisesti
30 amiini, eetteri tai esteri. Sopiva donori on esimerkiksi di-isobutyylif-
35 ftalaatti, jonka määrä voi olla 0,05-0,3, sopivimmin 0,2 mol/mol Mg.

Ensimmäisessä vaiheessa on suositeltavaa käyttää alhaista lämpötilaa,

1 esimerkiksi alle 0°C , mieluiten alle -20°C . Toinen titanointivaihe voidaan suorittaa korkeammassa lämpötilassa, esimerkiksi $85-110^{\circ}\text{C}$ 1-1,5 tunnin reaktioajan ollessa riittävä. Kiinteä reaktiotuote erotetaan sitten nestefaasista ja pestään hiilivetyliuottimella epäpuhtauksien ja johdannaisten poistamiseksi. Katalysaattorikomponentti voidaan kuivata kevyessä vakuumis-
5 sa tai typpikaasussa huoneenlämpötilassa tai vähän korkeammassa lämpötilassa ja se voidaan homogenisoida jauhamalla kuulamylyssä.

Keksinnön mukaista katalyyttikomponenttia voidaan sitten käyttää alfa-
10 olefiinien polymeroimiseen antamalla sen joutua kosketukseen Al-yhdisteen kanssa ja ulkoisen elektroneja luovuttavan yhdisteen kanssa. Ulkoisena elektroneja luovuttavina yhdisteinä voidaan käyttää mm. amiineja, eettereitä, estereitä (mieluiten aromaattisten karboksyylihapojen alkyyl- ja aryyliestereitä) tai silaaniyhdisteitä (alkyyli/aryylisilaaneja), joista
15 esimerkkejä ovat mm. bentsoe-, toluiini- ja ftaalihapon metyyli- ja etyyliesterit, ftaalihapon isobutyyliesterit, trietoksisilaani jne. Mainitut elektronidonorit ovat yhdisteitä, jotka kykenevät muodostamaan komplekseja Al-alkyylien kanssa. Niiden avulla voidaan parantaa katalyytin stereospecificityyttä.

20 Ulkoinen elektroneja luovuttava yhdiste tai donori ja Al-alkyyli sekoitetaan keskenään elektroneja luovuttavan yhdisteen ja Al-yhdisteen moolisuhteen ollessa noin 20 ja Al/Ti-moolisuhteen ollessa 10-300 polymerointisysteemistä riippuen. Polymerointi voidaan suorittaa joko slurry- tai
25 bulkpolymerointina tai sitten kaasufaasissa.

Keksinnön mukaisesti valmistettuja katalyyttikomponentteja ja katalyyttejä voidaan käyttää alfaolefiinien, kuten eteenin, propeenin ja buteenin polymeroimiseen slurry-, bulkki- ja kaasufaasimenetelmillä, mutta erikoisen
30 hyvin keksinnön mukaiset katalyyttikomponentit soveltuvat propeenin polymerointiin, koska niissä kideveden määrä kantoaineessa on erikoisen pieni ja siitä johtuen katalyyttien aktiivisuus erikoisen suuri juuri propeenin polymeroinnin suhteen.

35 Keksintöä valaistaan lähemmin oheisissa esimerkeissä.

1 ESIMERKKI 1

10 g dolomiittia ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) suspensoitiin 100 ml:aan etanolia, titrat-
tiin 17,5 ml:lla väkevää suolahappoa (38 %), jolloin suspension pH laski
5 arvoon 1 ja muodostui liuos. Liuos haihdutettiin kuiviin ja jäännöstä
hehkutettiin 1 tunti 140°C :ssa. Suola kaadettiin 200 ml:aan etanolia
sekoittaen. Etanoliliuosta sentrifugoitiin 10 minuutin ajan kierrosnopeu-
della 3000 r/min. Kirkas liuos kaadettiin kolmikaulakolviin (1 l), jossa
suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanoli-kantoinen kompo-
10 nettiliuoksen kuivaus. Kuivaukseen kului 900 ml absoluuttista etanolia
(kosteus alle 100 ppm). Tislaukseen suoritettiin heikossa typpikaasuvirrassa.
Kuiva (kosteus $< 400 \text{ ug H}_2\text{O}/0,1 \text{ ml}$). Kuuma etanoli-kantajaliuos siir-
rettiin kylmään heptaanin, missä kantoinen komponentti kiteytyi. Tästä
lähtien kantoinen komponentti käsiteltiin inerteissa olosuhteissa (N_2).
15 Kantoinen komponentti siirrettiin kylmään titaanitetrakloridiin (400 ml,
 -20°C). Kun seos oli lämmennyt huoneenlämpötilaan, siihen lisättiin
di-isobutyyliftalaattia 0,2 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 4 tuntia
 110°C :ssa, minkä jälkeen katalyyttikomponentti sai laskeutua ja TiCl_4 -
liuos vaihdettiin uuteen. Seosta keitettiin yksi tunti 110°C :ssa. Valmis
20 katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin typpellä. Saanto
oli 1,2 g ja katalyyttikomponentti sisälsi Mg 11,5 %, Ti 3,4 % ja Cl^- 59 %.

Edelläolevalla tavalla valmistettua kantoinen komponenttiä sovellettiin
propeenin polymeroinnissa lisäämällä 2 l:n polymerointireaktoriin kata-
25 lyyttiä, joka oli valmistettu sekoittamalla alumiinialkyyliyhdisteenä
trietyylialumiinia ja Lewis-yhdisteenä difenyylietoksisilaania (Al/donori-
moolisuhde 20) 50 ml:aan heptaanin ja sekoittamalla tähän 5 minuutin kulut-
tua kantoinen komponenttiä siten, että Al/Ti-moolisuhde oli 200. Polymeroin-
ti suoritettiin seuraavissa olosuhteissa: propeenin osapaine 9,0 bar,
30 vedyn osapaine 0,3 bar, lämpötila 70°C ja polymerointiaika 3 tuntia.

Katalyytin aktiivisuudeksi saatiin 3,3 kg PP/g kat. 3 h.

ESIMERKKI 2

35

10 g brusiittia ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) suspensoitiin 100 ml:aan etanolia, titrattiin
20 ml:lla väkevää suolahappoa (38 %), jolloin suspension pH laski arvoon

- 1 l ja muodostui liuos. Liuos haihdutettiin kuiviin ja jäännöstä hehkutettiin 1 tunti 140°C :ssa. Suola kaadettiin 200 ml:aan etanolia sekoittaen. Etanoliliuosta sentrifugoitiin 10 minuutin ajan kierrosnopeudella 3000 r/min. Kirkas liuos kaadettiin kolmikaulakolviin (1 l), jossa suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanoli-kantoainekomponenttiliuoksen kuivaus. Kuivaukseen kului 1000 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Tislaus suoritettiin heikossa typpikaasuvirrassa. Kuiva (kosteus $< 400 \text{ ug H}_2\text{O}/0,1 \text{ ml}$). Kuuma etanoli-kantajaliuos siirrettiin kylmään heptaanin (-20°C), missä kantoainekomponentti kiteytyi. Tästä lähtien kantoainekomponenttia käsiteltiin inerteissä olosuhteissa (N_2). Kantoainekomponentti siirrettiin kylmään titaanitetrakloridiin (400 ml, -20°C). Kun seos oli lämmennyt huoneenlämpötilaan, siihen lisättiin di-isobutyylifitolaattia 0,1 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 1 tunti 110°C :ssa, minkä jälkeen katalyyttikomponentti sai laskeutua ja TiCl_4 -liuos vaihdettiin uuteen. Seosta keitettiin yksi tunti 110°C :ssa. Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin tyypellä. Saanto oli 1,2 g ja katalyyttikomponentti sisälsi Mg 11,0 %, Ti 3,9 % ja Cl 60,0 %.
- 20 Polymeroitaessa propeenä esimerkin 1 mukaisella tavalla yllämainittua katalyyttikomponenttia käyttäen todettiin sen aktiivisuuden olevan 2,1 kg FP/g kat. 3 h.

ESIMERKKI 3

- 25 10 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suspensoitiin 100 ml:aan vettä. Suspensioon lisättiin väkevää suolahappoa (38 %), kunnes pH oli 1. Tämän jälkeen liuos haihdutettiin kuiviin ja kuivunutta suolaa hehkutettiin lievästi 140°C :ssa tunnin ajan. Suola kaadettiin sekoittaen 200 ml:aan etanolia. Etanoliliuosta sentrifugoitiin 10 minuutin ajan kierroluvulla 3000 r/min. Kirkas liuos kaadettiin kolmikaulakolviin (1 l), missä suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanolikantoaineliuoksen kuivaus. Kuivaukseen kului 1200 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Tislaus suoritettiin heikossa typpikaasuvirrassa. Kuiva (kosteus $< 400 \text{ ug H}_2\text{O}/0,1 \text{ ml}$) kuuma etanoli-kantajaliuos siirrettiin 500 ml:aan kylmää heptaania (-20°C), missä kantoainekomponentti kiteytyi. Tästä lähtien kantoainekomponenttia käsiteltiin inerteissä olosuhteissa (N_2). Kantoainekompo-

1 nentti siirrettiin 500 ml:aan kylmää titaanitetrakloridia (-20°C). Kun
seos oli lämmennyt huoneenlämpötilaan, siihen lisättiin di-isobutyylim-
ftalaattia 0,1 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 1 tunti 110°C :ssa, minkä
jälkeen katalyyttikomponentti sai laskeutua ja TiCl_4 -liuos vaihdettiin
5 uuteen. Seosta keitettiin yksi tunti 110°C :ssa. Valmis katalyyttikompo-
nentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin tyypellä. Saanto oli 6,0 g ja
katalyyttikomponentti sisälsi Mg 13,5 %, Ti 8,0 % ja Cl^- 53,0 %.

Katalyyttikomponenttia käytettiin propeenin polymeroimiseen esimerkin
10 1 mukaisesti, jolloin sen aktiivisuuden todettiin olevan 6,5 kg PP/g
kat. 3 h. Polymeerin bulkkitiheys oli 0,3 g/ml ja partikkelijakautumasta
95 % oli välillä 0,2-1,0 mm.

ESIMERKKI 4

15

Esimerkin 3 mukaisesti valmistettiin katalyyttikomponentti käyttäen
lähtöaineena 10 g $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Saadun katalyyttikomponentin
saanto oli 12,9 g ja se sisälsi Mg 14,7 %, Ti 5,0 % ja Cl^- 53,0 %. Kata-
lyyttikomponenttia käytettiin propeenin polymeroimiseen esimerkin 1
20 mukaisesti, jolloin katalyytin aktiivisuudeksi saatiin 6,8 kg PP/g
kat. 3 h. Polymeerin bulkkitiheys oli 0,26 g/ml ja partikkelijakautumasta
95 % oli välillä 0,2-1 mm.

ESIMERKKI 5

25

Esimerkin 3 mukaisesti valmistettiin katalyyttikomponentti käyttäen lähtö-
aineena 10 g MgO. Saadun katalyyttikomponentin saanto oli 8,4 g ja poly-
meroitaessa propeenä esimerkin 1 mukaisesti havaittiin, että sen aktii-
visuus oli 6,97 kg PP/g kat. 3 h. Polymeerin bulkkitiheys oli 0,3 g/ml
30 ja 95 % sen partikkeleista oli läpimitaltaan alueella 0,2-1 mm.

35

1 Patenttivaatimukset

1. Katalyyttikomponentti sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoidessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyyttikomponentti on muodostettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu

10

- a) liuottamalla suolahappoon magnesiumyhdistettä valittuna ryhmästä hydroksidi, karbonaatti ja oksidi sekä niitä sisältävät luonnonmineraalit ja synteettiset mineraalit
- b) haihuttamalla liuos kuiviin
- 15 c) kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C
- d) liuottamalla magnesiumikomponentti etanoliin
- e) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella, ja
- f) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;

20

reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että suolahappoliuoksen haihuttamisen jälkeen suolaseosta on kuumennettu 0,5-2 tuntia.

25

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että magnesiumia sisältävän yhdisteen liuottaminen suolahappoon on suoritettu suspensiomalla yhdiste veteen ja lisäämällä vesisuspensioon suolahappoa sellainen määrä, että pH laskee arvoon 1-3.

30

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että etanoliliuoksen kuivauksen yhteydessä on suoritettu 1-15 atseotrooppitislauksjaksoa.

35

5. Menetelmä katalyyttikomponenttien valmistamiseksi sellaisia alfaole-

- 1 fiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoiessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyyttikomponentti on muodostettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu
- a) liuottamalla suolahappoon magnesiumyhdistettä valittuna ryhmästä
10 hydroksidi, karbonaatti ja oksidi sekä niitä sisältävät luonnonmineraalit ja synteettiset mineraalit
- b) haihduttamalla liuos kuiviin
- c) kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C
- d) liuottamalla magnesiumikomponentti etanoliin
- 15 e) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella, ja
- f) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;
- reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin
20 läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suolahappoliuoksen haihduttamisen jälkeen suolaseosta kuumennetaan 0,5-2 tuntia.
- 25
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiumia sisältävän yhdisteen liuottaminen suolahappoon suoritetaan suspensioimalla yhdiste veteen ja lisäämällä vesisuspensioon suolahappoa sellainen määrä, että pH laskee arvoon 1-3.
- 30
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etanoliliuoksen kuivauksen yhteydessä suoritetaan 1-15 atseotrooppitislauksjaksoa.
- 35 9. Jonkin patenttivaatimuksien 1-4 mukaisen katalyyttikomponentin käyttö olefiinien, erikoisesti propeenin polymeroimiseksi.

1 Patentkrav

1. Katalyt Komponent för sådana polymerisationskatalyter för alfaole-
finer, vilka består av en organoaluminiumförening, en yttre elektron-
5 donor samt en fast katalyt Komponent som innehåller magnesium, som er-
hållits under det att en fast bärämneskomponent som innehåller magnesium
reagerat med en titanhalogenförening, k ä n n e t e c k n a d därav,
att nämnda katalyt Komponent bildats genom att bringa en fast bärämnes-
komponent, som framställts

10

- a) genom upplösning av en magnesiumförening i saltsyra, varvid magnesium-
föreningen är en hydroxid, ett karbonat, en oxid eller ett naturmineral
eller syntetiskt mineral som innehåller dessa
- b) genom indunstning av lösningen
- 15 c) genom upphettning av den erhållna saltblandningen vid en temperatur
av 130-150°C
- d) genom upplösning av magnesiumkomponenten i etanol
- e) genom torkning av magnesiumkomponentens etanollösning genom stegvis
azeotrop-destillering, och
- 20 f) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten
ur etanollösningen;

att reagera med en titanhalogenförening i närvaro av en inre elektron-
donor eller utan elektrondonor.

25

2. Katalyt Komponent enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav,
att saltblandningen upphettats i 0,5-2 timmar efter avdunstningen av
saltsyralösningen.

30

3. Katalyt Komponent enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att upplösningen av föreningen som innehåller magnesium
i saltsyra är utförd genom suspensering av föreningen i vatten och
tillsättning av saltsyra i vattensuspensionen i en sådan mängd att
pH sjunker till värdet 1-3.

35

4. Katalyt Komponent enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att 1-15 azeotropdestilleringsserier utförts
i samband med torkningen av etanollösningen.

- 1 5. Förfarande för framställning av katalytkomponenter för sådana polymerisationskatalyter för alfaolefiner, vilka består av en organoaluminiumförening, en yttre elektrondonor samt en fast katalytkomponent som innehåller magnesium, som erhållits under det att den fasta bärämnes-
- 5 komponenten som innehåller magnesium reagerat med en titanhalogenförening, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda katalytkomponent bildats genom att bringa en fast bärämneskomponent, som framställts
- a) genom upplösning av en magnesiumförening i saltsyra, varvid magnesium-
- 10 föreningen är en hydroxid, ett karbonat, en oxid eller ett naturmineral eller syntetiskt mineral som innehåller dessa
- b) genom indunstning av lösningen
- c) genom upphettning av den erhållna saltblandningen vid en temperatur av 130-150°C
- 15 d) genom upplösning av magnesiumkomponenten i etanol
- e) genom torkning av magnesiumkomponentens etanollösning genom stegvis azeotropdestillering, och
- f) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten
- ur etanollösningen;
- 20 att reagera med en titanhalogenförening i närvaro av en inre elektrondonor eller utan elektrondonor.
6. Förfarande enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a t därav,
- 25 att saltblandningen upphettats i 0,5-2 timmar efter avdunstningen av saltsyralösningen.
7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -
- t e c k n a t därav, att upplösningen av föreningen som innehåller
- 30 magnesium i saltsyra är utförd genom suspensering av föreningen i vatten och tillsättning av saltsyra i vattensuspensionen i en sådan mängd att pH sjunker till värdet 1-3.
8. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -
- 35 t e c k n a d därav, att 1-15 azeotropdestilleringsserier utförts i samband med torkningen av etanollösningen.

- 1 9. Användningen av katalytikomponenten enligt något av patentkraven
1-4 för polymerisering av olefiner, speciellt propen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

- 5 Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 346 471 (C 08 F 4/02). Iso-Britan-
nia-Storbritannien(GB) 2 067 206 (C 08 F 4/02).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 57 601
(C 08 F 4/02), 55 856 (C 08 F 4/02). Sveitsi-Schweiz(CH) 535 797
(C 08 F 4/02). USA(US) 4 204 981 (C 08 F 4/02).

10

15

20

25

30

35