



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 75844
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C Patenti myöntetty
(45) Patent publicerat 08 08 1988

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

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	861388
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	01.04.86
(23) Alkupäivä - Giltighetsdag	01.04.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	02.10.87
(44) Nähtäväksipanon 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 kantoinekomponentin reagoitessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa ja menetelmään sen valmistamiseksi. Katalyyttikomponentti on valmistettu saattamalla kiinteä kantoinekomponentti, joka on muodostettu

- saostamalla vesiliukoista magnesiumiyhdistettä vesiliuoksestaan alkulin avulla
- erottamalla kiinteä magnesiumikomponentti ja liuottamalla se suolahappoon
- haihduttamalla liuos kuiviin
- kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C
- liuottamalla magnesiumikomponentti etanoliin
- kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitilauksella; ja
- saostamalla kiinteä kantoinekomponentti etanoliliuoksesta;

reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser en katalytiskkomponent för sådana polymerisationskatalyter för alfaolefiner, vilka består av en organoaluminiumförening, en yttre elektrondonor samt en fast katalytiskkomponent 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. Katalytiskkomponenten har bildats genom att bringa en fast bärämneskomponent, som framstälts

- a) genom utfällning av vattenlöslig magnesiumförening ur dess vattenlösning med hjälp av alkali
- b) genom separering av den fasta magnesiumkomponenten och upplösning av den i saltsyra
- c) genom indunstning av lösningen
- d) genom upphettning av den erhållna saltblandningen vid en temperatur av 130-150°C
- e) genom upplösning av magnesiumkomponenten i etanol
- f) genom torkning av magnesiumkomponentens etanollösning genom stegvis azeotropdestillering, och
- g) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten ur etanollösningen;

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 polymerointikatalyyttejä 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 polymeroimiseksi näitä katalyyttikomponentteja hyväksikäyttäen.

15

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

25

Tämäntyyppisissä polymerointikatalyyteissä kiinteän kantoainekomponentin ominaisuuksilla on huomattava vaikutus lopullisen katalyytin ominaisuuksiin, esimerkiksi aktiivisuuteen. Näihin ominaisuuksiin voidaan oleellisesti vaikuttaa kantoainekomponentin valmistustavalla.

30

Esilläoleva keksintö koskee katalyyttikomponentteja, joissa kantoainekomponentti on valmistettu vesiliukoisista magnesiumia sisältävistä yhdisteistä, jotka voivat olla luonnonmineraaleja tai synteettisiä mineraaleja. Magnesiummineraalien käyttö lähtöaineena valmistettaessa inerttejä kanto- 35 ainekomponentteja 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-
siä prosesseja varten ovat hyvin herkkiä kosteudelle ja kantoaineen sisäl-
5 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
valmistettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on muodostettu

a) saostamalla vesiliukoista magnesiumyhdistettä vesiliuoksestaan alkalien
20 avulla

b) erottamalla kiinteä magnesiumikomponentti ja liuottamalla se
suolahappoon

c) haihduttamalla liuos kuiviin

d) kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C

25

e) liuottamalla magnesiumikomponentti etanoliin
f) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseot-
rooppitislauksella; ja

g) 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-
35 vat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiin-
teästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu
magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoidessa titaani-

- 1 halogeeniyhdisteen kanssa. Keksinnön mukainen menetelmä on tunnettu siitä, että katalyyttikomponentti saadaan saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu
- 5 a) saostamalla vesiliukoista magnesiumyhdistettä vesiliuoksestaan alkalien avulla
b) erottamalla kiinteä magnesiumikomponentti ja liuottamalla se suolahappoon
c) haihuttamalla liuos kuiviin
- 10 d) kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C
e) liuottamalla magnesiumikomponentti etanoliin
f) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella; ja
g) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;
- 15 reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.

Keksinnön mukainen katalyyttikomponentti ja siinä käytetty kantoainekomponentti antaa useita etuja verrattuna tavanomaisilla synteositekniikoilla valmistettuihin magnesiumia sisältäviin kantoainekomponentteihin. Esimerkiksi kantoainekomponentin valmistuksessa voidaan käyttää avointa reaktioastiaa ja koska synteesi ei ole happi- ja kosteusherkkä, ei synteessissä tarvita inerttiä typpi-atmosfääriä. Verrattuna kantoaineisiin, jotka on valmistettu halogenoimalla magnesiumyhdistettä sisältävää orgaanista kantoainekomponenttia keksinnön mukainen kantoainekomponentti on helpompi ja 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 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.

Keksinnön mukaisesti voidaan käyttää mitä tahansa vesiliukoisia magnesium-

1 suoloja aktiivisten katalyyttikomponenttien valmistamiseksi olefiinien, erikoisesti propeenin polymerointia varten. Siten katalyyttikomponentteja voidaan valmistaa mm. seuraavista magnesiumyhdisteistä:

5 $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$, $MgAc_2$, $MgSO_3$, $MgNO_2$, $MgClO$, $MgClO_3$, $MgClO_4$, $Mg(CHO_2)_2$, $Mg(CH_3COO)_2$, $Mg(C_2H_7COO)_2$, $MgBr_2$, $MgBrO_3$, $Mg(CN)_2$, MgI_2 , $Mg(IO_3)_2$ jne.

Keksinnön mukaista katalyyttikomponenttia valmistettaessa liuotetaan magnesiumyhdistettä ensin veteen. Sen jälkeen liuoksen pH nostetaan lisäämällä 10 liuokseen alkalia, esimerkiksi NaOH ja KOH. Sopivimmin alkalia lisätään vesiliuoksena, jonka väkevyys voi vaihdella välillä 0,1 N - kyllästetty liuos. Väkevien alkaliliuosten käyttö on edullista, koska silloin systeemistä poistettavan veden määrä on alhaisempi. Alkalia lisätään niin paljon, että liuos tulee selvästi alkaliseksi, edullisesti pH-arvoon 10 saakka, 15 jolloin magnesiumkomponentti saostuu liuoksesta hydroksidina.

Magnesiumyhdiste erotetaan liuoksesta sentrifugoimalla tai seisottamalla. Haluttaessa sakka voidaan pestä vedellä yhden tai useamman kerran. Sen jälkeen se suspensoidaan veteen tai alkoholiin. Alkoholina voidaan käyttää 20 mm. metanolia, etanolia ja propanolia. Sen jälkeen se suspensoidaan veteen ja lisätään suolahappoa niin, että suspension pH laskee arvoon 2 tai sen alle.

Suolahappoa lisätään edullisesti vesiliuoksena. Liuoksen väkevyys voi 25 olla välillä 0,1 N - kyllästetty liuos. Magnesiumhydroksidi liukenee kokonaan, kun suspension pH on laskenut riittävän alas.

Kun magnesiumkomponentti on liuotettu suolahappoon, liuos haihdutetaan seuraavassa vaiheessa kuiviin. Samalla haihtuu ylimäärä suolahaposta. 30 Haihduttamisen jälkeen suolaseosta kuumennetaan lievästi lämpötilassa 130-150°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.

35 Kuumennuksen jälkeen suolaseos liuotetaan etanoliin, jolloin kantoaineksi sopiva magnesiumkomponentti liukenee täydellisesti. Liukenemattomat

1 aineosat voidaan erottaa sentrifugoimalla tai suodattamalla etanoliliuok-
sesta. Kalsinoinnissa mahdollisesti syntyneet liukenemattomat magnesium-
yhdisteet, kuten esimerkiksi magnesiumoksidikloridi saadaan siten yksinker-
taisella tavalla erotetuksi.

5

Saatu kirkas etanoliliuos sisältää nyt pelkästään kidevedellistä magnesium-
komponenttia. Kideveden poistaminen on välttämätöntä aktiivisen katalyytti-
komponentin aikaansaamiseksi. Keksinön mukaisesti kidevesi poistetaan
tislaamalla jaksottaisen atseotrooppitislauksen avulla. Tislauksen aikana
10 liuoksesta poistuu alkoholin ja veden seosta. Lisäämällä uutta vedetöntä
etanolia liuokseen ja tislaamalla toistuvasti saadaan kidevesi poistetuksi
kokonaan magnesiumkomponentista.

Tarvittavien atseotrooppitislauksjaksojen määrä riippuu liuoksessa olevan
15 veden määrästä ja katalyytin käyttötarkoituksesta. Jos katalyyttiä on
tarkoitus käyttää eteenin polymeroinnissa, jaksoja tarvitaan vähemmän,
esimerkiksi 1-5. Valmistettaessa kantoainekomponenttia propeenin polyme-
roimista varten tarvitaan lähes kidevedetöntä kantoainetta, mikä koke-
muksen mukaan saavutetaan, jos tislauksjaksoja on 8-15 kpl, edullisesti
20 10-12 kpl. Tällöin kantoainekomponentin vesipitoisuus saadaan laskemaan
arvoon 0,3 mol kidevettä, jota voidaan pitää ylärajana propeenin polyme-
rointikatalyyttejä varten.

Kideveden kuivatuksen jälkeen suoritetaan magnesiumkantoainekomponentin
25 saostaminen siirtämällä kuivatettu etanoliliuos kylmään liuottimeen, jol-
loin magnesiumkomponentti saostuu. Sopivia liuottimia ovat tavalliset
liuottimina käytettävät orgaaniset hiilivedyt. Heptaani on erittäin sopiva
liuotin, koska sen kiehumispiste on riittävän korkea, jotta jälkeensä
suoritettavassa titanointivaiheessa titaani ehtii reagoida ja toisaalta
30 riittävän alhainen, että kantoainekomponentti ei sulata titanointivaiheessa.

Lisättäessä magnesiumkomponenttia sisältävä etanoliliuos kylmään heptaa-
niin kantoainekomponentti saostuu hienojakoisessa muodossa. Pesun ja kui-
vauksen jälkeen kantoainekomponentti titanoidaan titaanitetrakloridin
35 avulla sinänsä tunnetulla tavalla katalyyttikomponentin valmistamiseksi.

Titanointi voi tapahtua esimerkiksi siten, että kiinteä kantoainekompo-

- 1 nentti sekoitetaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa yhden tai useamman kerran. Ennen titanoointia, sen aikana tai sen jälkeen voidaan katalyyttikomponenttia lisäksi käsitellä sisäisen elektronidonoriyhdisteen avulla. Mieluimmin titanointi suoritetaan kahdessa vaiheessa, joiden välissä voi-
- 5 daan lisätä sisäistä elektronidonoria, joka on tyypiltään tavallisesti amiini, eetteri tai esterit. Sopiva donori on esimerkiksi di-isobutyylif-talaatti, jonka määrä voi olla 0,05-0,3, sopivimmin 0,2 mol/mol Mg.
- Ensimmaisessä vaiheessa on suositeltavaa käyttää alhaista lämpötilaa,
- 10 esimerkiksi alle 0°C, mieluimmin alle -20°C. Toinen titanointivaihe voidaan suorittaa korkeammassa lämpötilassa, esimerkiksi 85-110°C:ssa 1-1,5 tunnin reaktioajan ollessa riittävä. Kiinteä reaktiotuote erotetaan sitten neste-
- 15 faasista ja pestään hiilivetyliuottimella epäpuhtauksien ja johdannain poistamiseksi. Katalyyttikomponentti voidaan kuivata kevyessä vakuuissa tai typpikaasussa huoneenlämpötilassa tai vähän korkeammassa lämpötilassa ja se voidaan homogenisoida jauhamalla kuulamylyssä.
- Keksinnön mukaista katalyyttikomponenttia voidaan sitten käyttää alfa-
- olefiinien polymeroimiseen antamalla sen joutua kosketukseen Al-yhdisteen
- 20 kanssa ja ulkoisen elektroneja luovuttavan yhdisteen kanssa. Ulkoisena elektroneja luovuttavina yhdisteinä voidaan käyttää mm. amiineja, eette-reitä, estereitä (mieluimmin aromaattisten karboksyylihappojen alkyyl-
- ja aryyliestereitä) tai silaaniyhdisteitä (alkyyli/aryylisilaaneja), joista
- 25 esimerkkejä ovat mm. bentsoe-, toluini- ja ftaalihapon metyyli- ja etyyli-esterit, ftaalihapon isobutyyliesterit, trietoksisilaani jne. Mainitut elektronidonorit ovat yhdisteitä, jotka kykenevät muodostamaan komplekseja Al-alkyylien kanssa. Niiden avulla voidaan parantaa katalyytin stereospe-
- sifisyyttä.
- 30 Ulkoinen elektroneja luovuttava yhdiste tai donori ja Al-alkyyli sekoitetaan keskenään elektroneja luovuttavan yhdisteen ja Al-yhdisteen mooli-
- suhteen ollessa noin 20 ja Al/Ti-moolisuhteen ollessa 10-300 polymerointi-
- 35 systeemistä riippuen. Polymerointi voidaan suorittaa joko slurry- tai bulkpolymerointina tai sitten kaasufaasissa.
- Keksinnön mukaisesti valmistettuja katalyyttikomponentteja ja katalyyttejä voidaan käyttää alfaolefiinien, kuten eteenin, propeenin ja buteenin poly-

1 meroimiseen slurry-, bulkki- ja kaasufaasimenetelmillä, mutta erikoisen
hyvin keksinnön mukaiset katalyyttikomponentit soveltuvat propeenin poly-
merointiin, koska niissä kideveden määrä kantoaineessa on erikoisen pieni
ja siitä johtuen katalyyttien aktiivisuus erikoisen suuri juuri propeenin
5 polymeroinnin suhteen.

Keksintöä valaistaan lähemmin oheisissa esimerkeissä.

ESIMERKKI I

10

25,6 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ suspensoitiin 100 ml:aan vettä. Suspensioon lisät-
tiin 8,0 g NaOH 100 ml:ssa vettä. Seosta sentrifugoitiin 10 minuuttia
kierrosnopeudella 3000 r/min, pestiin kaksi kertaa vedellä ja titrattiin
sen jälkeen väkevällä suolahapolla pH-arvoon 1,5. Tämän jälkeen liuos

15

haihdutettiin kuiviin ja kuivunutta suolaa hehkutettiin 1 tunti $140^\circ C$:ssa.
Suola kaadettiin sekoittaen 200 ml:aan etanolia. Liuosta sentrifugoitiin
10 minuuttia kierrosnopeudella 3000 r/min. Kirkas liuos kaadettiin kolmi-
kaulakolviin (1 l), missä suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla
etanoli-kantoainekomponentti-liuoksen kuivaus. Kuivaukseen käytettiin

20

400 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Tislaus suoritettiin
heikossa typpikaasuvirrassa. Kuiva (kosteus $< 400 \mu g H_2O/0,1 ml$) kuuma
etanoli-kantajaliuos siirrettiin 500 ml:aan kylmää heptaania sekoittaen,
jolloin kantoainekomponentti kiteytyi. Ylimäärä etanolia pestiin pois
kahdella heptaanipesulla, minkä jälkeen kantoainekomponentti siirrettiin

25

kylmään titaanitetrakloridiin (400 ml, $-20^\circ C$). Kun seos oli lämmennyt
huoneenlämpötilaan, siihen lisättiin di-isobutyyliftalaattia 0,1 mol/mol
Mg. Seosta keitettiin 1 tunti $110^\circ C$:ssa, minkä jälkeen katalyyttikomponent-
ti sai laskeutua ja $TiCl_4$ -liuos vaihdettiin uuteen ja käsittely uusittiin.
Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin typpellä.

30

Saanto oli 0,6 g ja katalyyttikomponentti sisälsi Mg 18,0 %, Ti 4,0 % ja
 Cl^- 59 %.

35

Edelläolevalla tavalla valmistettua kantoainekomponenttia sovellettiin
propeenin polymeroinnissa lisäämällä 2 l:n polymerointireaktoriin kata-
lyyttiä, joka oli valmistettu sekoittamalla alumiinialkyyliyhdisteenä
trietyylialumiinia ja Lewis-yhdisteenä difenyyylimetoksisilaania (Al/donori-
moolisuhde 20) 50 ml:aan heptaania ja sekoittamalla tähän 5 minuutin kulut-

- 1 tua kantoainekomponenttia siten, että Al/Ti-moolisuhde oli 200. Polymerointi suoritettiin seuraavissa olosuhteissa: propeenin osapaine 9,0 bar, vedyn osapaine 0,3 bar, lämpötila 70°C ja polymerointiaika 3 tuntia.
- 5 Katalyytin aktiivisuudeksi saatiin 4,6 kg PP/g kat. 3 h.

ESIMERKKI 2

- 21,4 g $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suspensioitiin 100 ml:aan H_2O ja lisättiin 8,0 g
- 10 $\text{NaOH}/100 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}$. Syntynyt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -suspensio (pH 10) sentrifugoitiin 10 minuutin ajan kierrosluvulla 3000 r/min, pestiin vedellä kaksi kertaa ja sentrifugointi toistettiin. Sakka suspensioitiin 100 ml:aan vettä ja titrattiin väkevällä (38 %) suolahapolla pH-arvoon 1,5, jonka jälkeen liuos haihdutettiin kuiviin ja kuivunutta suolaa hehkutettiin 1 tunti 140°C:ssa.
- 15 Suola kaadettiin sekoittaen 200 ml:aan etanolia. Liuosta sentrifugoitiin 10 minuuttia kierrosnopeudella 3000 r/min. Kirkas liuos kaadettiin kolmi-kaulakolviin (1 l), missä suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanoli-kantoainekomponentti-liuoksen kuivaus. Kuivaukseen kului 600 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Tislaus suoritettiin heikkos-
- 20 sa typpikaasuvirrassa. Kuiva (kosteus < 400 ug $\text{H}_2\text{O}/0,1 \text{ ml}$) kuuma etanolikantajaliuos siirrettiin 500 ml:aan kylmää heptaania sekoittaen, jolloin kantoainekomponentti kiteytyi. Ylimäärä etanolia pestiin pois kahdella heptaanipesulla, minkä jälkeen kantoainekomponentti siirrettiin kylmään titaanitetrakloridiin (400 ml, -20°C). Kun seos oli lämmennyt huoneenlämpö-
- 25 tilaan, siihen lisättiin di-isobutyyliftalaattia 0,1 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 1 tunti 110°C:ssa, minkä jälkeen katalyyttikomponentti sai laskeutua ja TiCl_4 -liuos vaihdettiin uuteen ja käsittely uusittiin. Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin typpellä. Saanto oli 4,5 g ja katalyyttikomponentti sisälsi Mg 18,0 %, Ti 3,5, Cl^- 60,0 %
- 30 ja CH_3CO_2^- < 150 ppm. Katalysaattorilla polymeroitiin propeenaa esimerkin mukaisella tavalla, jolloin sen aktiivisuudeksi saatiin 5,8 kg PP/g kat. 3 h. Polymeerin bulkkitiheys oli 0,27 g/ml, isotaktisuus 91,7 % ja partikkelijakautuma 90 % välillä 0,1-1,0 mm.

35 ESIMERKKI 3

25 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suspensioitiin 100 ml:aan H_2O . Liuokseen lisättiin 8,08

1 g NaOH 100 ml:ssa vettä. Tällöin saatiin suspensio, jonka pH oli 10. Seosta sentrifugoitiin 10 minuuttia kierrosnopeudella 3000 r/min, pestiin kaksi kertaa vedellä ja sentrifugointi toistettiin. Magnesiumhydroksidin vesisuspensio siirrettiin dekantterilasiin ja titrattiin väkevällä suolahapolla pH-arvoon 1. Tämän jälkeen liuos haihdutettiin kuiviin ja kuivunutta suolaa hehkutettiin lievästi (140°C) tunnin ajan. Suola kaadettiin sekoittaen 200 ml:aan etanolia. Liuosta sentrifugoitiin 10 minuuttia kierrosnopeudella 3000 r/min. Kirkas liuos kaadettiin kolmikaulakolviin (1 l), missä suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanoli-kantoinekomponentti-liuoksen kuivaus. Kuivaukseen kului 600 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Tislaus suoritettiin heikossa typpikaasuvirrassa. Kuiva (kosteus < 400 ug H₂O/0,1 ml) kuuma etanoli-kantajaliuos siirrettiin 500 ml:aan kylmää heptaania sekoittaen, jolloin kantoinekomponentti kiteytyi. Ylimäärä etanolia pestiin pois kahdella heptaanipesulla, minkä jälkeen kantoainekomponentti siirrettiin kylmään titaanitetrakloridiin (500 ml, -20°C). Kun seos oli lämmennyt huoneenlämpötilaan, siihen lisättiin di-isobutyyliftalaattia 0,1 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 1 tunti 110°C:ssa, minkä jälkeen katalyyttikomponentti sai laskeutua ja TiCl₄-liuos vaihdettiin uuteen ja käsittely uusittiin. Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin typpellä. Saanto oli 1,5 g ja katalyyttikomponentti sisälsi Mg 16,0 %, Ti 3,0 %, Cl⁻ 54,0 %, SO₄ 0,14 % ja Na 0,30 %. Katalyytillä polymeroitiin propeenaa esimerkin mukaisella tavalla, jolloin sen aktiivisuudeksi saatiin 6,7 kg PP/g kat. 3 h. Polymeerin bulkitiheys oli 0,27 g/ml, isotaktisuus 90,5 % ja partikkelijakautuma 90 % välillä 0,1-1,0 mm.

30

35

1 Patenttivaatimukset

1. Katalyyttikomponentti sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyt-
tejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elek-
5 tronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikompo-
nentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponen-
tin reagoidessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa, t u n n e t t u siitä,
että mainittu katalyyttikomponentti on valmistettu saattamalla kiinteä
kantoainekomponentti, joka on muodostettu

10

a) saostamalla vesiliukoista magnesiumyhdistettä vesiliuoksestaan alkalien
avulla

b) erottamalla kiinteä magnesiumikomponentti ja liuottamalla se suolahap-
poon

15

c) haihduttamalla liuos kuiviin

d) kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C

e) liuottamalla magnesiumikomponentti etanoliin

f) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseo-
trooppitislauksella; ja

20

g) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;
reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin
läsnäollessa tai ilman elektronidonorina.

25 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyyttikomponentti, t u n n e t t u
siitä, että suolahappoliuoksen haihduttamisen jälkeen suolaseosta on kuu-
mennettu 0,5-2 tuntia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyyttikomponentti, t u n -
30 n e t t u siitä, että vesiliukoinen magnesiumyhdiste on saostettu nostam-
alla pH vähintään arvoon 10 natrium- tai kaliumhydroksidin avulla.

4. Menetelmä katalyyttikomponenttien valmistamiseksi sellaisia alfaolefiinien
polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiini-
35 yhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia
sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältä-
vän kiinteän kantoainekomponentin reagoidessa titaanihalogeeniyhdisteen

1 kanssa, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyyttikomponentti valmistetaan saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on muodostettu

a) saostamalla vesiliukoista magnesiumyhdistettä vesiliuoksestaan alkalien
5 avulla

b) erottamalla kiinteä magnesiumkomponentti ja liuottamalla se suolahappoon

c) haihduttamalla liuos kuiviin

d) kuumentamalla saatua suolaseosta lämpötilassa 130-150°C

10 e) liuottamalla magnesiumkomponentti etanoliin

f) kuivaamalla magnesiumkomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella; ja

g) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;

15 reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonorია.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suolahappoliuoksen haihduttamisen jälkeen suolaseosta kuumennetaan
20 0,5-2 tuntia.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen magnesiumyhdiste saostetaan nostamalla pH vähintään arvoon 10 natrium- tai kaliumhydroksidin avulla.

25

7. Jonkin patenttivaatimuksien 4-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etanoliliuoksen kuivauksen yhteydessä suoritetaan 1-15 atseotrooppitislousjaksoa.

30 8. Jonkin patenttivaatimuksien 1-3 mukaisen katalyyttikomponentin käyttö olefiinien, erikoisesti propeenin polymeroimiseksi.

35

1 Patentkrav

1. Katalyt Komponent för sådana polymerisationskatalyter för alfaolefiner, vilka består av en organoaluminiumförening, en yttre elektron-
5 donator samt en fast katalyt Komponent som innehåller magnesium, som erhållits under det att en fasta 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 har bildats genom att bringa en fast bärämneskomponent, som framställts

10

a) genom utfällning av vattenlöslig magnesiumförening ur dess vattenlösning med hjälp av alkali

b) genom separering av den fasta magnesiumkomponenten och upplösning av den i saltsyra

15 c) genom indunstning av lösningen

d) genom upphettning av den erhållna saltblandningen vid en temperatur av 130-150°C

e) genom upplösning av magnesiumkomponenten i etanol

f) genom torkning av magnesiumkomponentens etanollösning genom stegvis

20 azeotrop-destillering, och

g) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten ur etanollösningen;

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

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 den vattenlösningen magnesiumföreningen fällts ut genom att höja pH till minst värdet 10 med hjälp av natrium- eller kaliumhydroxid.

35

4. Förfarande för framställning av katalyt Komponenter för sådana polymerisationskatalyter för alfaolefiner, vilka består av en orga-

- 1 noaluminiumförening, en yttre elektrondonor samt en fast katalyt-
komponent som innehåller magnesium, som erhållits under det att en
fast bärämneskomponent som innehåller magnesium reagerat med en
titanhalogenförening, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda
- 5 katalytkomponenten framställs genom att bringa en fast bärämnes-
komponent, som framställts
- a) genom utfällning av vattenlöslig magnesiumförening ur dess vatten-
lösning med hjälp av alkali
- 10 b) genom separering av den fasta magnesiumkomponenten och upplösning
av den i saltsyra
- c) genom indunstning av lösningen
- d) genom upphettning av den erhållna saltblandningen vid en temperatur
av 130-150°C
- 15 e) genom upplösning av magnesiumkomponenten i etanol
- f) genom torkning av magnesiumkomponentens etanollösning genom stegvis
azeotrop-destillering, och
- g) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten ur etanollös-
ningen;
- 20 att reagera med en titanhalogenförening i närvaro av en inre elektrondonor
eller utan elektrondonor.
5. Förfarande enligt patentkrav 4, 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.
6. Förfarande enligt patentkrav 4 eller 5, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att den vattenlösningen magnesiumföreningen fyllts ut
- 30 genom att höja pH till minst värdet 10 med hjälp natrium- eller
kaliumhydroxid.
7. Förfarande enligt något av patentkraven 4-6, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att 1-15 azeotropdestilleringsserier utförs i samband
- 35 med torkningen av etanollösningen.
8. Användningen av katalytkomponenten enligt något av patentkraven
1-3 för polymering av olefiner, speciellt propen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 346 471 (C 08 F 4/02). Iso-Britannia-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).