



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT** 75849

C (45) Patenti myöntetty  
Patent beviljat 08 08 1983

(51) Kv.Ik./Int.Cl.<sup>4</sup> C 08 F 210/16, 2/34, 4/64

**SUOMI-FINLAND**

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	833183
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	06.09.83
(23) Alkupaivä - Giltighetsdag	06.09.83
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	08.03.84
(44) Nähtäväsipanon 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	07.09.82
Ranska-Frankrike(FR) 8215162 Toteennäytetty-Styrkt	

- (71) BP Chimie S.A., Tour Neptune - La Defense 1, 20, Place de Seine, Courbevoie, Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Frederic Morterol, Lavera, Jean Louis Vidal, Martigues, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Etyleenin ja 1-hekseenin kopolymerointi leijukerroksessa - Kopolymerisering av eten och 1-hexen i en fluidiserad bädd

(57) Tiivistelmä

Menetelmä etyleenin ja 1-hekseenin kopolymeerien, joiden tiheys on 0,910-0,940, valmistamiseksi, jossa menetelmässä etyleeni ja 1-hekseeni kopolymeroidaan kaasufaasissa leijukerroksen avulla katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka käsittää yhtäältä jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin II ja III kuuluvan metallin ainakin yhdestä organometalliyhdisteestä muodostuvan kokatalysaattorin ja toisaalta kantajalla olevan katalysaattorin, joka käsittää erityisesti olennaisesti magnesiumkloridiperustaisen ja mahdollisesti alumiinikloridia sisältävän kantajan, jolle kantajalle on saostettu jotakin jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV, V ja VI kuuluvan siirtymämetallin johdannaista.

(57) Sammandrag

Förfarande för framställning av kopolymerer av eten och 1-hexen med en täthet av 0,910-0,940, vid vilket förfarande eten och 1-hexen kopolymeriseras i gasfas med hjälp av en fluidiserad bädd i närvaro av ett katalysatorsystem, som omfattar dels en kokatalysator bestående av minst en organometallförening av en metall hörande till det periodiska systemets grupper II och III och dels en katalysator på en bärare omfattande särskilt en väsentligen på magnesiumklorid baserad bärare, som eventuellt innehåller aluminiumklorid, på vilken bärare är utfälld ett derivat av en till det periodiska systemets grupper IV, V och VI hörande övergångsmetall.

Etyleenin ja 1-hekseenin kopolymerointi leijukerroksessa

Tämä keksintö koskee menetelmää etyleenin ja 1-hekseenin kopolymeerien, joiden tiheys on 0,910-0,940, valmistamiseksi kopolymeroimalla kaasufaasissa leijukerroksen avulla.

On jo tunnettua valmistaa etyleenin ja jonkin alfaolefiinin, joka sisältää enemmän kuin 5 hiiliatomia, kopolymeerejä liuoksena jossakin nestemäisessä hiilivetyväliaineessa. Tämän tyyppisissä menetelmissä joudutaan kuitenkin käyttämään liuottimia ja ne käsittävät kopolymerin hankalia talteenottovaiheita liuoksesta. Lisäksi varsin merkittävä osa kopolymeeristä jää liuenneeksi liuottimeen, mikä vaikeuttaa mainitun liuottimen talteenotto- ja puhdistusvaiheita.

Samoin on tunnettua valmistaa kaasufaasissa etyleenin ja korkeampien, enemmän kuin 5 hiiliatomia sisältävien alfaolefiinien kopolymeerejä, joiden tiheys on 0,900-0,940, jolloin kopolymerointi suoritetaan katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka käsittää kiinteän katalyysaattorin, joka on valmistettu jauhamalla jotakin magnesiumyhdistettä, kuten magnesiumkloridia, ja jotakin siirtymämetalliyhdistettä. Koska tällaisen katalyysaattorin hiukkaskoon jakauma on leveä, sitä ei voida käyttää polymeroinneissa, jotka suoritetaan leijukerrosreaktoreissa, joissa leijutusnopeus on suuri, esimerkiksi 5-10 kertaa minimileijutusnopeus, ilman että huomattava osa hiukkasista joutuisi leijukerroksen ulkopuolelle.

On ehdotettu myös menetelmää etyleenin ja korkeampien jopa 6 hiiliatomia sisältävien alfaolefiinien kopolymeroimiseksi kaasufaasissa, leijukerroksen avulla ja sellaisen katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka käsittää katalyysaattorina jonkin kiinteän magnesium-, titaani- ja halogeeniyhdisteen, joka on saatu antamalla neliarvoisen titaanin yhdisteiden reagoida jonkin magnesium-orgaanisen (tai magnesium-metalli-)

yhdisteen ja jonkin alkyylihalidin kanssa. Tämän menetelmän mukaan leijukerroksessa muodostumassa oleva kopolymeeri esiintyy, etenkin silloin kun käytetty korkeampi alfaolefiini sisältää enemmän kuin 4 hiiliatomia, tahmeiden hiukkasten muodostamana jauheena, joka edistää leijukerroksen kunnollista toimintaa haittaavien agglomeraattien muodostumista.

Nyt on lövdetty menetelmä, jolla nämä haitat voidaan välttää ja valmistaa vaikeuksitta kopolymeroimalla kaasufaasisa leijukerroksen avulla etyleenin ja 1-hekseenin kopolymeerejä, joiden tiheys on 0,910-0,940.

Keksinnön kohteena on siis menetelmä tällaisten kopolymerien valmistamiseksi kopolymeroimalla etyleeniä ja 1-hekseeniä kaasufaasisa leijukerroksen avulla sellaisen katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka käsittää:

- i/ sivukatalysaattorin, joka käsittää jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin II ja III kuuluvan metallin organometalliyhdisteen,
- ii/ kantajan sisältävän katalysaattorin, kantajan ollessa olennaisesti magnesiumkloridia, jolla on erityisominaisuuksia, ja katalysaattorin sisältäessä jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV, V ja VI kuuluvan metallin jonkin johdannaisen, erityisesti jonkin titaaniyhdisteen, joka on tunnettu katalyyttisistä ominaisuuksistaan etyleenin ja alfaolefiinien polymeroinnissa.

Keksinnön mukaan katalysaattorin kantaja muodostuu olennaisesti magnesiumkloridiperustaisista hiukkasista, joilla on seuraavat ominaisuudet:

- hiukkaset ovat muodoltaan sferoidisia, minkä määrittää se seikka, että jos  $D$  ja  $d$  ovat näiden hiukkasten pitkä ja lyhyt akseli,  $D/d \leq 1,3$ ;
- hiukkasten painomääräinen keskiläpimitta on säädettävissä ja noin 10-100 mikronia;
- näiden hiukkasten hiukkaskoon jakauma on sellainen, että painomääräisen keskiläpimitan,  $D_m$ , suhde lukumääräiseen

keskiläpimitaan  $D_n$ , eli  $D_m/D_n$  on pienempi kuin 3 tai yhtä kuin 3, esimerkiksi 1,1-2,5; tarkemmin sanottuna näiden hiukkasten hiukkaskoon jakauma on erittäin kapea, niin että suhde  $D_m/D_n$  on 1,1-1,5; lisäksi todetaan hiukkasten, joiden läpimitta on suurempi kuin  $2 \times D_m$  tai pienempi kuin  $0,2 \times D_m$ , puuttuvan lähes kokonaan; hiukkaskoon jakauma voi olla myös sellainen, että yli 90 paino-% saman erän hiukkasista sisältyy haarukkaan  $D_m \pm 10 \%$ ;

- hiukkasten pinta voi olla hieman kuhmuinen, vadelman pinnan tapaan, mutta mieluiten se on erittäin sileä;

- hiukkasten ominaispinta-ala on noin  $20-60 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET);

- hiukkasten tiheys on noin 1,6-2,2;

- hiukkaset muodostuvat pääasiassa magnesiumkloridista ja mahdollisesti jostakin alumiinikloridista; mieluiten ne voivat sisältää hieman Mg-C-sidoksia sisältäviä aineita, niin että atomisuhde  $\text{Cl}/(\text{Mg} + 3/2 \text{ Al})$  on hieman alle 2; lisäksi ne voivat sisältää jotakin elektroneja luovuttavaa yhdistettä.

Näin määritellyt kantajat on voitu valmistaa erityisesti antamalla jonkin magnesium-orgaanisen yhdisteen reagoida jonkin orgaanisen klooriyhdisteen kanssa jonkin elektroneja luovuttavan yhdisteen läsnäollessa. Magnesium-orgaaniseksi yhdisteeksi voidaan valita jokin kaavan  $R_1\text{MgR}_2$  mukainen tuote tai jokin kaavan  $R_1\text{MgR}_2, x\text{Al}(\text{R}_3)_3$  mukainen additio-kompleksiyhdiste, joissa kaavoissa  $R_1, R_2$  ja  $R_3$  ovat samantlaisia tai erilaisia alkyyliradikaaleja, joissa on 2-12 hiiliatomia ja  $x$  on 0,001-10 ja mieluiten 0,01-2. Orgaaniseksi klooriyhdisteeksi voidaan valita jokin kaavan  $R_4\text{Cl}$  mukainen alkyylidikloridi, jossa kaavassa  $R_4$  on jokin sekundaarinen tai mieluiten tertiaarinen alkyyliradikaali, jossa on 3-12 hiiliatomia. Käytetty elektroneja luovuttava yhdiste on jokin orgaaninen yhdiste, joka sisältää vähintään yhden happi-, rikki-, typpi- ja/tai fosforiatomin. Se voidaan valita varsin monenlaisista tuotteista kuten amiineista, amideista, fosfiineista, sulfoksidoista, sulfoneista tai eettereistä. Elektroneja luovuttavaksi yhdisteeksi

voidaan valita erityisesti jokin kaavan  $R_5OR_6$  mukainen alifaattinen eetterioksidi, jossa kaavassa  $R_5$  ja  $R_6$  ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyliradikaaleja, joissa on 1-12 hiiliatomeja.

Lisäksi erilaisia edellä määritetyntyylitaisten kantajien valmistuksessa käytettäviä reagoivia aineita tulee käyttää seuraavissa olosuhteissa:

- moolisuhde  $R_4Cl/R_1MgR_2$  on 1,5-2,5 ja mieluiten 1,85-1,95;
- moolisuhde  $R_4Cl/R_1MgR_2, xAl(R_3)_3$  on 1,5  $(1 + 3/2 \cdot x)$  - 2,5  $(1 + 3/2 \cdot x)$  ja mieluiten 1,85  $(1 + 3/2 \cdot x)$  - 1,95  $(1 + 3/2 \cdot x)$ ;
- elektroneja luovuttavan yhdisteen ja magnesium-orgaanisen yhdisteen ( $R_1MgR_2$  tai  $R_1MgR_2, xAl(R_3)_3$ ) moolisuhde on 0,01-2 ja mieluiten 0,01-1;
- magnesium-orgaanisen yhdisteen ja orgaanisen klooriyhdisteen reaktio suoritetaan sekoittaen jossakin nestemäisessä hiilivedyissä, lämpötilassa, joka on 5-80°C ja erityisesti 35-80°C.

Katalysaattorit valmistetaan näin määritellyistä kantajista lähtien saostamalla mainituille kantajille jotakin jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV, V ja VI kuuluvan siirtymämetallin johdannaista, joka on tunnettu katalyyttisistä ominaisuuksistaan etyleenin ja alfaolefiinien polymeroinnissa ja kopolymeroinnissa, erityisesti jotakin titaaniyhdistettä, jonka valenssi on pienempi kuin 4.

Tämä saostaminen voidaan suorittaa tunnetuin menetelmin, mutta edullisesti se suoritetaan seuraavalla menetelmällä:

- maksimiarvoisen titaatin jonkin kaavan  $Ti(OR_7)_{4-n}X_n$ , jossa  $R_7$  on jokin alkyyliryhmä, jossa on 2-6 hiiliatomeja, X on kloori- tai bromiatomi ja n on jokin kokonais- tai osittaisluku  $1 \leq n \leq 4$ , mukaisen yhdisteen pelkistäminen suoritetaan jollakin pelkistimellä, joka valitaan kaavan  $R_8MgR_9$  mukaisista magnesium-orgaanisista yhdisteistä, jossa kaavassa  $R_8$  ja  $R_9$  ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyliryhmiä, joissa on 2-12 hiiliatomeja, tai kaavan  $Zn(R_{10})_{(2-y)}X_y$

mukaisista sinkki-orgaanisista yhdisteistä, jossa kaavassa  $R_{10}$  on jokin alkyyliryhmä, jossa on 2-12 hiiliatomia, X on kloori tai bromi ja y on kokonais- tai osittaisluku  $0 \leq y \leq 1$ , ja kaavan  $Al(R_{11})_{(3-x)}X_x$  mukaisista alumiini-orgaanisista yhdisteistä, jossa kaavassa  $R_{11}$  on jokin alkyyliryhmä, jossa on 2-12 hiiliatomia, X on kloori tai bromi ja x on jokin kokonais- tai osittaisluku  $0 \leq x \leq 2$ ; mainittu pelkistysreaktio suoritetaan joko ilman jotakin elektroneja luovuttavaa yhdistettä tai jonkin elektroneja luovuttavan yhdisteen läsnäollessa, joka valitaan suuresta joukosta orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät ainakin yhden happi-, rikki-, typpi- ja/tai fosforiatomin, kuten esimerkiksi amiineista, amideista, fosfiineista, sulfoksideista, sulfoneista tai eettereistä; elektroneja luovuttavaksi yhdisteeksi voidaan valita erityisesti jokin kaavan  $R_{12}OR_{13}$  mukainen alifaattinen eetteri-oksidi, jossa kaavassa  $R_{12}$  ja  $R_{13}$  ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyliryhmiä, joissa on 1-12 hiiliatomia;

- eri yhdisteiden (kantajan, titaaniyhdisteen, magnesium-orgaanisen ja/tai sinkki-orgaanisen ja/tai alumiini-orgaanisen yhdisteen, elektroneja luovuttavan yhdisteen tai eetteri-oksidin) suhteelliset moolimäärät ovat moolisuhteina ilmaistuina seuraavat:
  - kantaja/titaaniyhdiste 1-50 ja mieluiten 2,5-10;
  - magnesium-orgaaninen yhdiste ja/tai sinkki-orgaaninen ja/tai alumiini-orgaaninen yhdiste/titaaniyhdiste 0,1-3 ja mieluiten 0,5-1,5;
  - elektroneja luovuttava yhdiste tai eetteri-oksidi/titaaniyhdiste 0-5 ja mieluiten 0,1-5.

Saostaminen suoritetaan  $-30^{\circ}\text{C}$ :n ja  $100^{\circ}\text{C}$ :n välillä olevassa lämpötilassa jossakin nestemäisessä hiilivetyväliaineessa.

Reagoivia aineita voidaan tässä saostuksessa käyttää eri tavoin. Voidaan esimerkiksi lisätä pelkistin (magnesium-orgaaninen tai sinkki-orgaaninen tai alumiini-orgaaninen yhdiste) vähitellen nestemäiseen hiilivetyväliaineeseen, joka sisältää magnesiumkloridikantajan ja titaaniyhdisteen.

Mahdollista on myös lisätä vähitellen ja yhtäaikaan pelkistin ja titaaniyhdiste nestemäiseen hiilivetyväliaineeseen, joka sisältää magnesiumkloridikantajan. Yleensä on kuitenkin suotavaa lisätä vähitellen titaaniyhdiste nestemäiseen hiilivetyväliaineeseen, joka sisältää magnesiumkloridikantajan ja pelkistimen.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistetut katalyysaattorit esiintyvät väriltään yleensä punaruskeana jauheena, joka muodostuu hiukkasista, joiden fysikaaliset ominaisuudet kuten sferoidinen muoto, pinnan ulkonäkö, painomääräinen keskiläpimitta ja suhteella  $D_m/D_n$  määritetty hiukkaskoon jakauma ovat olennaisesti samanlaiset kuin magnesiumkloridikantajan hiukkasten, joista lähtien ne ovat muodostuneet.

Kun nestemäinen hiilivetyväliaine, jossa keksinnön mukaiset katalyysaattorit on valmistettu, on haihdutettu, katalyysaattoreita käytetään etyleenin ja 1-hekseenin kopolymerointiin käyttämällä tunnettua kopolymerointitekniikkaa kaasufaasissa leijukerroksen avulla.

Kopolymerointi suoritetaan käyttämällä sivukatalyysaattorina jotakin jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin II ja III kuuluvan metallin organometalliyhdistettä, mieluiten jotakin alumiini-orgaanista tai halogenoitua alumiini-orgaanista yhdistettä. Katalyyttijärjestelmän ainesosia on käytettävä sellaisina suhteellisina määrinä, että sivukatalyysaattorin ryhmien II ja III metalliyhdisteen määrän atomisuhde katalyysaattorin ryhmiin IV, V ja VI kuuluvan siirtymämetallimäärään on 0,5-200 ja mieluiten 1-50.

Käytettäviä katalyyttijärjestelmiä voidaan käyttää sellaiseen tai sen jälkeen kun niille on suoritettu esipolymerointivaihe. Tässä esipolymerointivaiheessa, jossa saadaan hiukkasia, joiden mitat ja muodot ovat olennaisesti samanlaiset kuin lähtökatalyysaattorin, saatetaan katalyysaattori ja sivukatalyysaattori kosketukseen etyleenin kanssa, johon on mahdollisesti sekoitettu jotakin alfaolefiinia kuten

1-hekseeniä; esipolymerointi voidaan edullisesti suorittaa kahdessa vaiheessa, kuten edempämä selitetään. Näin saadut katalyyttituotteet soveltuvat erityisesti etyleenin ja jonkin 1-hekseenin kopolymerointiin leijukerroksessa: näillä tuotteilla on mitat, kulumisenkestävyys ja reaktiivisuus, jotka soveltuvat tämän tyyppiseen kopolymerointiin ja niillä saadaan ei-tahmeata jauhetta, jossa ei erityisesti ole alhaisen sulamispisteen omaavia kopolymeerejä ja joilla on samalla kertaa sekä pieni molekyylipaino että suhteellisen korkea 1-hekseenipitoisuus.

Esipolymerointireaktion alku (tai tämän reaktion ensimmäinen vaihe, jos se suoritetaan kahdessa erillisessä vaiheessa) on välttämätöntä suorittaa suspensiona neutraalissa nestemäisessä väliaineessa.

Tämä esipolymeroinnin ensimmäinen vaihe jatkuu, kunnes jokainen katalysaattorihiukkanen sisältää 0,1-10 g polyetyleniä tai etyleenin kopolymeeriä jokaista katalysaattorissa läsnä olevaa siirtymämetallin gramma-milliatomia kohti. Esipolymerointi voi sitten jatkua joko suspensiona jossakin nestemäisessä hiilivetyväliaineessa tai kuivana; tavallisesti sitä voidaan jatkaa - huolehtien joka tapauksessa siitä, että katalysaattori pysyy sopivan aktiivisena - siihen saakka kunnes saadaan 10-500 g polyetyleniä tai etyleenin kopolymeeriä jokaista katalysaattorissa läsnä olevaa siirtymämetallin gramma-milliatomia kohti.

Tällä menetelmällä saatu esipolymeeri esiintyy jauheena, joka muodostuu hiukkasista, joiden painomääräinen keskilämpimitta on yleensä 80-300  $\mu\text{m}$ , mieluiten 100-240  $\mu\text{m}$ , ja hiukkaskoon jakauma sellainen, että suhde  $D_m/D_n$  on pienempi kuin 3 tai yhtä kuin 3, mieluiten 1,1-2,5; esipolymeerijauhe ei sisällä käytännöllisesti katsoen lainkaan hiukkasia, joiden lämpimitta on suurempi kuin  $2 \times D_m$  tai pienempi kuin  $0,2 \times D_m$ .



Kopolymerointi kaasufaasissa leijukerroksessa voi tapahtua yleisesti käytetyillä leijukerroskopolymerointi- ja -kopolymerointimenetelmillä. Leijutuksen aikaansaava kaasuseos sisältää kuitenkin polymeroitavien monomeerien, etyleenin ja 1-hekseenin, lisäksi jotakin inerttiä kaasua kuten typpeä, metaania tai etaania ja mahdollisesti vetyä saatujen kopolymerien molekyyllipainojen säätelyä varten. Inertin kaasun läsnäolo tässä kaasuseoksessa parantaa olennaisesti reaktiossa syntyvän lämmön poistamista ja muuttaa suotuisasti kopolymeroinnin kinetiikkaa. Leijutusnopeus voi leijukerrosreaktorissa olla riittävän suuri, jotta leijukerros saadaan homogeeniseksi ja jotta kopolymeroinnissa syntyvä lämpö saadaan tehokkaasti eliminoiduksi tarvitsematta turvautua muihin, ennen kaikkea mekaanisiin homogeenoisuuteen. Leijutusnopeus on mieluiten 5-10 kertaa minimileijutusnopeus eli yleensä noin 40-80 cm/s. Leijukerros läpi mennessään vain osa etyleenistä ja 1-hekseenistä polymeroituu joutuessaan kosketukseen kasvavassa olevien kopolymerihiukkasten kanssa. Kaasuseos, joka sisältää reagoimattoman etyleeni- ja 1-hekseenifraktion, poistuu leijukerroksesta ja kulkee jäähdytysjärjestelmän kautta, jonka tehtävänä on eliminoida reaktiossa syntynyt lämpö, ennen kuin se kierrätetään takaisin leijukerrosreaktoriin kompressorin avulla.

Kopolymerointi on suoritettava lämpötilassa, joka on noin 50-80°C, mieluiten 70-90°C, kokonaispaineessa, joka voi vaihdella yleensä 0,5 MPa:n ja 4 MPa:n rajoissa.

Leijutuksen aikaansaamiseksi käytetyn kaasuseoksen eri ainesosien osittaispaineissa (pp) on noudatettava seuraavia suhteita:

- 0,05 MPa  $\ll$  1-hekseenin pp  $\ll$  0,15 MPa
- 0,15  $\ll$  1-hekseenin pp/etyleenin pp  $\ll$  0,5
- 0,05  $\ll$  vedyn pp/etyleenin pp  $\ll$  0,5
- 0,2  $\ll$  inertin kaasun pp/kokonaispaine  $\ll$  0,9.

1-hekseeninä käytetään mieluiten jotakin 1-hekseeniä, jonka kiehumispiste on suhteellisen alhainen, kuten 4-metyyli-1-penteeniä. Kun toimitaan yllä kuvatun menetelmän mukaisesti ja kun käytetään erityisesti 4-metyyli-1-penteeniä 1-hekseeninä, saadaan kopolymeerejä, jotka sisältävät noin 4-15 paino-% 4-metyyli-1-penteenistä johdettuja yksiköjä, joiden tiheydet ovat 0,910-0,940.

Nämä kopolymeerit ovat suoraan leijukerroskopolymeroinnista tullessaan jauheina, jotka muodostuvat ei-tahmeista hiukkasista, joissa on varteenotettava määrä kopolymeerejä, joiden kiehumispiste on alhainen ja joilla on samalla kertaa sekä pieni molekyyli-paino että suhteellisen korkea 1-hekseenipitoisuus.

Näiden helposti käsiteltävien kopolymeerijauheiden irtotilavuuspaino on suhteellisen suuri, 0,30-0,45 g/cm<sup>3</sup>, mieluiten 0,35-0,45 g/cm<sup>3</sup>.

Nämä jauheet muodostavat kopolymerihiukkaset ovat muodoltaan sferoidisia, minkä määrittää se seikka, että jos  $D$  ja  $d$  ovat vastaavasti näiden hiukkasten pitkä ja lyhyt akseli,  $D/d < 1,3$ . Näiden hiukkasten painomääräinen keskiläpimitta,  $D_m$ , on 300-1500  $\mu\text{m}$ , mieluiten 500-1200  $\mu\text{m}$ . Näiden hiukkasten hiukkaskoon jakauma on sellainen, että suhde  $D_m/D_n$  on pienempi kuin 3 tai yhtä kuin 3, mieluiten 1,2-3. Tämän leijukerroskopolymeroinnin muodostavan jauheen hiukkaskoon jakauma ei riipu yksinomaan käytetyn esipolymerin hiukkaskoon jakaumasta, vaan myös ajasta, jonka kopolymeri on keskimäärin leijukerrosreaktorissa, sekä nopeudesta, jolla katalyyttijärjestelmä menettää aktiivisuuttaan kopolymerointireaktion kuluessa. Tällaisessa menetelmässä on erityisen edullista käyttää katalyyttijärjestelmää, joka menettää suhteellisen nopeasti aktiivisuuttaan, kopolymerointireaktion aikana, jotta saadaan jauhetta, jonka hiukkaskoon jakauma on mahdollisimman kapea.

Näille etyleeni- ja 4-metyyli-1-penteenikopolymeereille on

tunnusomaista myös erittäin pieni kyllästymisaste, alle 0,2 etyleenin kaksoissidosta 1000 hiiliatomiä kohti, mikä antaa niille erinomaisen stabiliteetin.

Skannaamalla suoritettussa differentiaalikalorimetrisessä analyysissä todetaan, kun kopolymeerejä on kuumennettu uudelleen 200°C:een, jäädytetty nopeudella 16°C minuutissa ja kuumennettu uudelleen nopeudella 16°C minuutissa, että niillä on ainoastaan yksi sulamispiste 116-128°C:n lämpötilassa, sulamisdiagrammin osoittaessa luonteenomaisesti ainoastaan yhtä huippuarvoa tässä lämpötilassa, mikä vastaa kiteiden dimensioitten erityisjakautumista.

Kopolymeerien rakenteelle on lisäksi tunnusomaista pitkäketjuisten haarautumien ( $g^*$ ) erittäin pieni määrä, mikä ilmaistaan arvolla  $g^* = (\eta) / (\eta_1) > 0,90$  ( $\eta$ ) ollessa annetun kopolymeerin rajaviskositeetti ja ( $\eta_1$ ) ollessa lineaarisen polyetyleenin, jonka keskimääräinen molekyyli-paino on sama kuin mainitun kopolymeerin, rajaviskositeetti.

Näitä kopolymeerejä, joiden sulaindeksi 2,16 kg:n painolla ja 190°C:ssa, normin ASTM D 1238 mukaisesti, saattaa vaihdella 0,1 ja 30 g:n välillä 10 minuutissa, käytetään erittäin edullisesti mekaanisesti erittäin kestävien kalvojen valmistuksessa.

Menetelmä hiukkasten painomääräisten keskiläpimittojen ( $D_m$ ) ja lukumääräisten keskiläpimittojen ( $D_n$ ) määrittämiseksi.  
(Kantaja, katalysaattori, esipolymeeri, polymeeri)

Keksinnön mukaan kantaja-, katalysaattori-, esipolymeeri- tai polymeerihiukkasten painomääräiset keskiläpimitat ( $D_m$ ) ja lukumääräiset keskiläpimitat ( $D_n$ ) määritetään mikroskooppisin tutkimuksin OPTOMAX-kuva-analysaattorin avulla (Micro-Measurements Ltd. - Iso-Britannia). Mittauksen periaatteena on, että tarkastelemalla optisella mikroskoopilla hiukkaskantaa saadaan absoluuttisten esiintymien

taulukko, josta saadaan kuhunkin läpimittaluokkaan ( $i$ ), joista kullekin luokalle ( $i$ ) on tunnusomaista keskiläpimitta ( $d_i$ ), joka sisältyy mainitun luokan rajoihin, kuuluvien hiukkasten lukumäärä ( $n_i$ ). Ranskalaisen normin NF X 11-630 kesäkuulta 1981 mukaan  $D_m$  ja  $D_n$  saadaan kaavoilla:

$$\text{- painomääräinen keskiläpimitta: } D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

$$\text{- lukumääräinen keskiläpimitta: } D_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

Suhde  $D_m/D_n$  kuvaa hiukkaskoon jakautumista; sitä nimitetään joskus "hiukkaskoon jakauman leveydeksi".

OPTOMAX-kuva-analysointorilla suoritettu mittaus tehdään käänteismikroskoopilla, jolla voidaan tutkia hiukkassuspensioita 16-200-kertaisina suurennoksina. Televisiokamera tallentaa käänteismikroskoopin antamat kuvat ja siirtää ne tietokoneeseen, joka analysoi kuvat rivi riviltä ja piste pisteeltä kullakin rivillä hiukkasten kokojen tai läpimittojen määrittämiseksi ja sitten niiden luokittamiseksi.

Seuraavat keksintöä rajoittamattomat esimerkit valaisevat keksintöä.

#### Esimerkki 1

##### a) Katalysaattorin valmistus

##### Kantajan valmistus

Ruostumatonta terästä olevaan 5 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu sekoitusjärjestelmällä, joka sekoittaa 750 kierrosta minuutissa, ja joka reaktori sisältää 800 ml n-heksaania, pannaan huoneenlämpötilassa (20°C) ja typpi-ilmakehässä: 1725 ml butyylioktyylimagnesiumin ja heptaanin liuosta, joka sisältää 1500 gramma-milliatomia magnesiumia, ja 6l ml (300 millimoolia) di-isoamylietteriä (DIA). Reaktori kuumennetaan sitten 50°C:een ja siihen kaadetaan pisaroittain 3 tunnin kuluessa 313 ml

eli 2850 millimoolia) tertiääristä butyylikloridia. Kun tämä lisäys on suoritettu, suspensio pidetään 50°C:ssa 3 tunnin ajan ja sitten saatu saoste (A) pestään viisi kertaa n-heksaanilla. Pesty tuote (A) muodostaa kantajan; sen kemiallinen koostumus on seuraava yhtä magnesium-gramma-atomia kohti:

- 1,97 gramma-atomia klooria
- 0,03 gramma-ekvivalenttia Mg-C-sidoksia
- 0,02 moolia di-isoamyylieetteriä.

Mikroskoopilla tarkasteltaessa on voitu todeta, että magnesiumkloridikantaja esiintyy jauheena, joka muodostuu sferoidisista (pitkän ja lyhyen akselin suhde D/d on 1,2), hiukkasista joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, suhteen  $D_m/D_n$  ollessa 1,2 ja  $D_m = 33 \mu\text{m}$ : lisäksi todetaan, että yli 90 paino-%:lla hiukkasista keskiläpimittaan on 30-36  $\mu\text{m}$ . Tuotteen tiheys on 1,9 ja sen ominaispinta-ala 38  $\text{m}^2/\text{g}$ ; hiukkasten pinta on sileä.

#### Katalysaattorin valmistus

3000 ml:aan edellä valmistettua pestyä n-heksaaniin suspendoitua tuotetta (A), suspension sisältäessä 1450 millimoolia  $\text{MgCl}_2$ , lisätään sekoittaen 82 ml di-isoamyylieetteriä ja 400 ml 1,2-moolista n-heksaaniin liuotettua dietyyli-alumiinikloridia (eli 480 millimoolia). Reaktori kuumennetaan 50°C:een ja siihen kaadetaan pisaroittain 2 tunnin kuluessa 650 ml 0,6-moolista di-n-propoksititaanidikloridin ja n-heksaanin liuosta (eli 390 millimoolia). Kun tämä lisäys on suoritettu, lämpötila nostetaan 80°C:een ja se pidetään tässä arvossa 2 tunnin ajan. Kiinteä tuote pestään sitten viisi kertaa n-heksaanilla, jolloin saadaan käyttövalmis katalysaattori (B). Katalysaattorin analyysi osoittaa, että se sisältää kokonaistitaanin gramma-atomia kohti:

- 0,06 gramma-atomia neliarvoista titaania
- 0,94 gramma-atomia kolmiarvoista titaania
- 3,85 gramma-atomia magnesiumia
- 9,87 gramma-atomia klooria

- 0,20 gramma-atomia alumiinia ja
- 0,11 gramma-molekyylä di-isoamyylieetteriä (DIA).

Se on ruskeata jauhetta, joka muodostuu muodoltaan olennaisesti pallomaisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on, samoin kuin käytetyn kantajankin, kapea ja erityisesti sellainen, että yli 90 painoprosentilla hiukkasista on keskiläpimitta 32-38  $\mu\text{m}$  ja  $D_m = 35 \mu\text{m}$ ; lisäksi todetaan, että katalysaattorihiukkasten  $D_m/D_n$ -suhde on 1,3; hiukkasten pinta on sileä.

#### b) Esipolymeerin valmistus

Ruostumatonta terästä olevaan 5 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu 750 kierrosta minuutissa tekevällä sekoituslaitteella, pannaan typpi-ilmakehässä 2 litraa n-heptaania, joka kuumennetaan  $70^\circ\text{C}$ :een. Sitten lisätään 48 ml liuosta, jossa on 1 mooli tri-n-oktyylialumiinia (TnOA) litraa kohti ja sellainen määrä edellä valmistettua katalysaattoria (B), joka sisältää 12 gramma-milliatomia titaania.

Sitten reaktoriin johdetaan vetyä 0,08 MPa:n osittaispainella ja sitten etyleeniä 160 g/h 3 tunnin ajan. Reaktion päätyttyä koko sisältö kaadetaan pyörivään tyhjöhaihduttimeen; näin saadaan 480 g kuivaa esipolymeerijauhetta (C), joka sisältää grammaa kohti 0,025 gramma-milliatomia titaania. Tämä jauhe muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että  $D_m/D_n$ -suhde on 1,3 ja  $D_m = 140 \mu\text{m}$ ; hiukkasten pinta on sileä.

#### c) Kopolymerointi leijukerroksessa

Ruostumatonta terästä olevaan leijukerrosreaktoriin, jonka läpimitta on 15 cm ja joka toimii nousevalla kaasuseoksella, jonka nopeus on 40 cm/s ja joka sisältää mooliprosentteina 5 % vetyä, 8 % 4-metyyli-1-penteeniä, 22 % etyleeniä ja 65 % typpeä, kokonaispaineen ollessa 1 MPa ja ylläpidetyn lämpötilan  $80^\circ\text{C}$ , pannaan ensiksi 3200 g täysin vedetöntä kuivattua polyetyleenijauhetta täyttöjauheena ja sitten

peräkkäin 2,2 g edellä valmistettua esipolymeeriä (C) joka kymmenes minuutti.

Kun reaktorista poistetaan 640 g jauhetta tunnissa, leijukerroksen taso pysyy vakiona. 10 tunnin toiminta-ajan jälkeen täyttöjauhe on jokseenkin kokonaan poistunut ja saadaan kopolymeerijauhe, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- hiukkaset jokseenkin sferoidisia, painomääräisen keskiläpimitan ollessa 510  $\mu\text{m}$
- hiukkaskoon jakauma kapea, niin että  $D_m/D_n = 1,7$
- jauheen irtotilavuuspaino on  $0,40 \text{ g/cm}^3$
- kopolymeerin tiheys: 0,920
- sulaindeksi, mitattuna  $190^\circ\text{C}$ :ssa 2,16 kg painolla (normin ASTM D 1238 mukaan): 1 g/10 minuuttia
- 4-metyyli-1-penteenistä johdettuja yksikköjä: 9 paino-%
- titaanipitoisuus: 25 miljoonasosaa
- tyydyttämättömyysaste: 0,1 etyleenikaksoissidosta 1000 hiiliatomia kohti
- ainoa sulamispiste  $124^\circ\text{C}$ :ssa, määritetty skannaamalla suoritettulla differentiaalikalorimetrisellä analyysillä  $200^\circ\text{C}$ :een kuumentamisen,  $16^\circ\text{C}$ :n nopeudella minuutissa jäädyttämisen ja  $16^\circ\text{C}$ :n nopeudella minuutissa kuumentamisen jälkeen
- pitkäketjuisten haarautumien määrä:  $g^* = 0,90$ .

### Esimerkki 2

Kantajana (A) käytetään magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että  $D_m/D_n = 2,3$  ja  $D_m = 23$  mikronia; tämä jauhe sisältää vähemmän kuin 0,05 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta on pienempi kuin  $4 \mu\text{m}$ ; sen tiheys on 1,9 ja ominaispinta-ala  $46 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET); hiukkasten pinta on sileä.

### a) Katalysaattorin valmistus

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 1 a). Saadun

katalysaattorin (B) analyysi antaa tulokseksi kokonais-titaanin gramma-atomia kohti:

- 0,94 gramma-atomia kolmiarvoista titaania
- 0,06 gramma-atomia neliarvoista titaania
- 3,80 gramma-atomia magnesiumia
- 9,85 gramma-atomia klooria
- 0,16 gramma-atomia alumiinia ja
- 0,08 moolia di-isoamyylieetteriä.

Katalysaattori (B) on ruskeata jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että  $D_m/D_n = 2,4$  ja  $D_m = 23 \mu\text{m}$ ; katalysaattorihukkasten pinta on yhtä sileä kuin alkuperäisen kantajan pinta.

#### b) Esipolymeerin valmistus

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 1 b) paitsi että sen sijaan että reaktoriin johdettaisiin etyleeniä 160 g/h, siihen johdetaan etyleenin ja 4-metyyli-1-penteenin seosta, joka sisältää 3,5 paino-% 4-metyyli-1-penteeniä, 160 g/h. Saadaan 480 g esipolymeerijauhetta (C), jonka tiheys on 0,94 ja joka sisältää grammaa kohti 0,025 gramma-milliatiomia titaania. Tämä jauhe muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että  $D_m/D_n = 2,4$  ja  $D_m = 100 \mu\text{m}$ ; hiukkasten pinta on sileä.

#### c) Kopolymerointi leijukerroksessa

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 1 c) paitsi että sen sijaan että käytettäisiin kaasuseosta, joka sisältää mooliprosentteina 5 % vetyä, 8 % 4-metyyli-1-penteeniä, 22 % etyleeniä ja 65 % typpeä, käytetäänkin kaasuseosta, joka sisältää 5 mooli-% vetyä, 7 mooli-% 4-metyyli-1-penteeniä, 23 mooli-% etyleeniä ja 65 mooli-% typpeä. Reaktorista otetaan 680 g jauhetta tunnissa, jolloin leijukerros pysyy vakiokorkeudella. 10 tunnin jatkuvan reaktioajan jälkeen saadaan kopolymeerijauhe, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- hiukkasten muoto on sferoidinen ja painomääräinen keskiläpimitta  $370 \mu\text{m}$



- hiukkaskoon jakauma on sellainen, että suhde  $D_m/D_n = 2,8$
- jauheen irtotilavuuspaino on  $0,42 \text{ g/cm}^3$
- kopolymerin tiheys: 0,925
- sulaindeksi, mitattuna  $190^\circ\text{C}$ :ssa 2,16 kg painolla:  
0,9 g/10 min
- 4-metyyli-1-penteenistä johdettuja yksiköitä: 8 paino-%
- titaanipitoisuus: 23 miljoonasosaa
- tyydyttämättömyysaste: 0,13 etyleenikaksoissidoksia 1000 hiiliatomia kohti
- ainoa sulamispiste  $120^\circ\text{C}$ :ssa, määritetty skannaamalla differentiaalikalorimetrisellä analyysillä  $200^\circ\text{C}$ :een kuumentamisen,  $16^\circ\text{C}$ :n nopeudella minuutissa jäädyttämisen ja  $16^\circ\text{C}$ :n nopeudella minuutissa kuumentamisen jälkeen
- pitkäketjuisten haarautuminen määrä;  $g^* = 0,97$ .

### Esimerkki 3

Kantajana (A) käytetään magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea niin että suhde  $D_m/D_n = 1,1$  ja  $D_m = 52 \text{ } \mu\text{m}$ ; todetaan, että yli 90 painoprosentilla hiukkasista keskiläpimittana on 47-57  $\mu\text{m}$ ; tuotteen tiheys on 1,9 ja sen ominaispinta-ala  $38 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET); hiukkasten pinta on sileä.

#### a) Katalysaattorin valmistus

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 1 a). Saadun katalysaattorin (B) analyysi antaa tulokseksi kokonaistitaanin gramma-atomia kohti:

- 0,95 gramma-atomia kolmiarvoista titaania
- 0,05 gramma-atomia nelisarvoista titaania
- 3,80 gramma-atomia magnesiumia
- 9,95 gramma-atomia klooria
- 0,20 gramma-atomia alumiinia ja
- 0,11 moolia di-isoamyylieetteriä.

Katalysaattori (B) on ruskeata jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että suhde  $D_m/D_n = 1,2$  ja  $D_m = 55 \text{ } \mu\text{m}$ ;

katalysaattorihiukkasten pinta on sileä.

#### b) Esipolymeerin valmistus

##### Esipolymerointi (ensimmäinen vaihe)

Ruostumatonta terästä olevaan 5 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu 750 kierrosta minuutissa tekevällä sekoituslaitteella ja joka sisältää 2 litraa 50°C:een kuumennettua n-heksaania, pannaan typpi-ilmakehässä 100 millimoolia tri-n-oktyylialumiinia (TnOA) ja n-heksaanin suspendoitu katalysaattori (B), tämän suspension sisältäessä 500 gramma-milliatomia titaania. Reaktori kuumennetaan 60°C:een ja siihen lisätään etyleeni vakiomääränä 167 g/h 3 tunnin kuluessa. Reaktion päätyttyä kaadetaan koko sisältö pyörivään tyhjöhaiduttimeen; näin saadaan 820 g vaalean ruskeata kuivaa esipolymeerijauhetta (C'), joka muodostuu hiukkaskista, joiden painomääräinen keskiläpimitta on 66  $\mu\text{m}$  ja hiukkaskoon jakauma kapea, niin että suhde  $D_m/D_n = 1,2$ . Jauhe (C') säilytetään typpi-ilmakehässä.

##### Esipolymerointi (toinen vaihe)

Leijukerrosreaktoriin, jonka halkaisija on 15 cm ja jossa kaasujen nopeus on 10 cm/s ja osittaispaineet 0,8 MPa typpien osalta, 0,1 MPa vedyn osalta, 0,02 MPa 4-metyyli-1-penteenin osalta ja 0,08 MPa etyleenin osalta, pannaan joka 6. minuutti 11 g jauhetta (C') ja jatkuvasti 25 g/h puhdasta TnOA, leijukerroksen alapuoliskoon, jossa lämpötila pidetään 70°C:ssa. Peräkkäisissä oloissa saadaan suunnitelleen 4 kg/h hieman beigeen vivahtavaa jauhetta, joka sisältää grammaa kohti 0,017 gramma-milliatomia titaania 0,5 tunnin reaktorissa oloaikaa kohti, ja jonka hiukkaskoon jakauma on sellainen, että suhde  $D_m/D_n = 1,3$  ja  $D_m = 260 \mu\text{m}$ , ja tiheys 0,93.

#### c) Kopolymerointi leijukerroksessa

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 1 c) paitsi että sen sijaan, että kaasuseoksen nopeus olisi 40 cm/s, se onkin 60 cm/s. Reaktorista otetaan 650 g jauhetta tun-

nissa, leijukerroksen pysyessä kuitenkin vakiokorkeudella. 10 tunnin jatkuvan reaktioajan jälkeen saadaan kopolymeeri-jauhe, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- hiukkasten muoto on sferoidinen ja painomääräinen keskiläpimitta 950  $\mu\text{m}$
- hiukkaskoon jakauma on sellainen, että suhde  $D_m/D_n = 1,5$
- jauheen irtotilavuuspaino;  $0,41 \text{ g/cm}^3$
- kopolymeerin tiheys: 0,919
- sulaindeksi, mitattu  $190^\circ\text{C}$ :ssa 2,16 kg painolla:  
1 g/10 min
- 4-metyyli-1-penteenistä johdettuja yksiköitä: 9 paino-%
- titaanipitoisuus: 16 miljoonasosaa
- tyydyttämättömyysaste: 0,15 etyleenikaksoissidoksia 1000 hiiliatomia kohti
- ainoa sulamispiste  $118^\circ\text{C}$ :ssa, määritetty skannaamalla differentiaalikalometrillä analyysillä  $200^\circ\text{C}$ :een kuumentamisen,  $16^\circ\text{C}$ :n nopeudella minuutissa jäädyttämisen ja  $16^\circ\text{C}$ :n nopeudella minuutissa kuumentamisen jälkeen
- pitkäketjuisten haarautumien määrä:  $g^* = 0,95$ .

#### Pitkäketjuisten haarautumien, $g^*$ , määrän määrittäminen

Kaavassa  $g^* = (\eta) / (\eta)_1$  kopolymeerin rajaviskositeetti  $(\eta)$  on mitattu triklooribentseenissä  $135^\circ\text{C}$ :ssa. Lineaarisen polyetyleenin, jonka keskimääräinen molekyylipaino,  $M_w$ , on sama kuin mainitun kopolymeerin, rajaviskositeetti  $(\eta)_1$  puolestaan lasketaan seuraavalla MARK-HOUWINK-tyyppisellä yhtälöllä:  $(\eta)_1 = 6,02 \times 10^{-4} \times (M_w)^{0,69}$ ; kopolymeerin keskimääräinen molekyylipaino,  $M_w$ , määritetään geelikromatografialla (GPC) erotuskolonniin ollessa kalibroidut lineaarisen polyetyleenin erillä.

### Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisen etyleenin ja 1-hekseenin kopolymeerien, joiden tiheys on 0,910-0,940, valmistamiseksi, tunnettu siitä, että se käsittää etyleenin ja 1-hekseenin kopolymeroimisen kaasufaasissa johonkin inerttiin kaasuun, kuten tyyppeen, metaaniin tai etaaniin ja mahdollisesti vetyyn, sekoitettuna, kaasuseoksen kiertäessä alhaalta ylöspäin muodostumassa olevan kopolymeerin leijukerroksen läpi, kopolymeroinnin tapahtuessa 50-90°C:n lämpötilassa katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka käsittää yhtäältä sivukatalysaattorin, joka muodostuu vähintään yhdestä jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin II ja III kuuluvan metallin organometalliyhdisteestä, ja toisaalta katalysaattorin, joka käsittää olennaisesti magnesiumkloridiin ja mahdollisesti johonkin alumiinikloridiin perustuvan kantajan, joka muodostuu muodoltaan sferoidisista hiukkasista, joiden painomääräinen keskiläpimitta on 10-100  $\mu$ m ja hiukkaskoon jakauma sellainen, että hiukkasten painomääräisen keskiläpimitan,  $D_m$ , suhde lukumääräiseen keskiläpimittaan,  $D_n$ , eli  $D_m/D_n$  on pienempi kuin 3 tai yhtäkuin 3, ja jolle kantajalle on saostettu jotakin jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV, V ja VI kuuluvan siirtymämetallin johdannaista, joka on tunnettu katalyyttisistä ominaisuuksistaan alfaolefiinien polymeroinnissa ja kopolymeroinnissa, kaasuseoksen eri ainesosien osittaispaineiden (pp) ollessa sellaiset, että:

$$0,05 \text{ MPa} \leq 1\text{-hekseenin pp} \leq 0,15 \text{ MPa}$$

$$0,15 \leq 1\text{-hekseenin pp/etyleenin pp} \leq 0,5$$

$$0,05 \leq \text{vedyn pp/etyleenin pp} \leq 0,5$$

$$0,2 \leq \text{inertin kaasun pp/kokonaispaine} \leq 0,9.$$

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kopolymerointi suoritetaan 70-90°C:n lämpötilassa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ryhmiin II ja III kuuluvan metallin organometalliyhdiste on jokin alumiini-orgaaninen tai halogenoitu alumiini-orgaaninen yhdiste.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantajan hiukkaskoon jakauma on sellainen, että suhde  $D_m/D_n$  on 1,1-2,5.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantajan hiukkaskoon jakauma on sellainen, että suhde  $D_m/D_n$  on 1,1-1,5.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantajan hiukkaskoon jakauma on sellainen, että yli 90 painoprosenttia hiukkasista sisältyy haarukkaan  $D_m \pm 10 \%$ .
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantaja sisältää aineita, joissa on ainakin yksi Mg-C-sidos, ja jotakin elektroneja luovuttavaa yhdistettä ja että sen tiheys on 1,6-2,2.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantajan ominaispinta-ala on 20-60  $m^2/g$  (BET) ja että sen pinta on mieluiten sileä.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siirtymämetalliyhdiste on jokin titaaniyhdiste.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaaniyhdisteen saostaminen kantajalle suoritetaan pelkistämällä jotakin kaavan  $Ti(OR_7)_{4-n}X_n$  mukaista korkeimman arvoisen titaanin yhdistettä, jossa kaavassa  $R_7$  on jokin alkyyliryhmä, jossa on 2-6 hiiliatomia, X on kloori- tai bromiatomi ja n on jokin kokonais- tai osittaisluku 1-4, jollakin pelkistimellä, joka on valittu kaavan  $R_8MgR_9$  mukaisista magnesium-orgaanisista yhdisteistä, jossa kaavassa  $R_8$  ja  $R_9$  ovat alkyyliryhmiä, joissa on 2-12 hiiliatomia, kaavan  $Zn(R_{10})_{2-y}X_y$  mukaisista sinkki-orgaanisista yhdisteistä, jossa kaavassa  $R_{10}$  on jokin alkyyliryhmä, jossa on 2-12 hiiliatomia, X on kloori tai bromi ja y on jokin kokonais- tai osittaisluku 0-1 ja kaavan  $Al(R_{11})_{3-x}X_x$

mukaisista alumiini-orgaanisista yhdisteistä, jossa kaavassa  $R_{11}$  on jokin alkyyliiryhmä, jossa on 2-12 hiiliatomia, X on kloori tai bromi ja x on jokin kokonais- tai osittaisluku 0-2,

- mainitun pelkistämisen voidessa tapahtua jonkin elektroneja luovuttavan yhdisteen, joka on valittu orgaanisista yhdisteistä, jotka sisältävät ainakin yhden happi-, rikki-, typpi- ja/tai fosforiatomin, läsnäollessa;

- eri yhdisteiden (magnesiumkloridi- ja mahdollisesti alumiini-kloridikantajan, titaaniyhdisteen, magnesium-orgaanisen ja/tai sinkki-orgaanisen ja/tai alumiini-orgaanisen yhdisteen, elektroneja luovuttavan yhdisteen) suhteellisten moolimäärien ollessa sellaiset, että:

- . kantaja/titaaniyhdiste on 1-50, mieluiten 2,5-10;
- . magnesium-orgaaninen ja/tai sinkki-orgaaninen ja/tai alumiini-orgaaninen yhdiste/titaaniyhdiste on 0,1-3, mieluiten 0,5-1,5;
- . elektroneja luovuttava yhdiste/titaaniyhdiste on 0-5, mieluiten 0,1-1,5.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistäminen suoritetaan joko jonkin kaavan  $R_{12}$  OR  $R_{13}$ , jossa  $R_{12}$  ja  $R_{13}$  ovat samanlaisia tai erilaisia ja valitut 1-12 hiiliatomia sisältävistä alkyyliiryhmistä, mukaisen alifaattisen eetteri-oksidiin läsnäollessa tai ilman sitä,

- eri yhdisteiden (magnesiumkloridi- ja mahdollisesti alumiini-kloridikantajan, titaaniyhdisteen, magnesium-orgaanisen ja/tai sinkki-orgaanisen ja/tai alumiini-orgaanisen yhdisteen, eetteri-oksidiin) suhteellisten moolimäärien ollessa sellaiset, että:

- . kantaja/titaaniyhdiste on 1-50, mieluiten 2,5-10;
- . magnesium-orgaaninen ja/tai sinkki-orgaaninen ja/tai alumiini-orgaaninen yhdiste/titaaniyhdiste on 0,1-3, mieluiten 0,5-1,5;
- . eetteri-oksidi/titaaniyhdiste on 0-5, mieluiten 0,1-1,5.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymerointi suoritetaan sellaisen katalyytti-järjestelmän läsnäollessa, jossa ryhmiin II ja III kuuluvan metallin määrän atomisuhde ryhmiin IV, V ja VI kuuluvan siirtymämetallin määrään on 1-50.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen mainittua kopolymeroimista katalysaattorille suoritetaan etyleenin esipolymerointi tai etyleenin ja jonkin alfaolefiinin esikopolymerointi, niin että saadaan 0,1-500 g polymeeriä tai kopolymeriä siirtymämetallin gramma-milliatomia kohti.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymerointiolosuhteet leijukerroksessa ovat sellaiset, että muodostumassa olevat esipolymeeri- ja kopolymerihiukkaset pidetään leijutettuina ainoastaan nousevan kaasuvirtauksen avulla, joka sisältää polymeroitavaa etyleeniä ja 1-hekseeniä ja jonka nopeus on 40-80 cm/s.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä valmistettava uusi kopolymeri, jossa 1-hekseeni on 4-metyyli-1-penteeniä, t u n n e t t u siitä, että sen:

- a) 4-metyyli-1-penteenistä johdettujen yksikköjen pitoisuus on 4-5 painoprosenttia,
- b) tiheys on 0,910-0,940,
- c) irtotilavuuspaino on 0,35-0,45 g/cm<sup>3</sup>,
- d) tyydyttämättömyysaste on pienempi kuin 0,2 etyleenikaksois-sidosta 1000 hiiliatomia kohti,
- e) ainoa sulamispiste on 116-128°C, määritettynä skannaamalla kalorimetrisellä differentiaalianalyysillä 200°C:een kuumentamisen, 16°C:n nopeudella minuutissa jäädyttämisen ja 16°C:n nopeudella minuutissa kuumentamisen jälkeen,
- f) rakenteessa on vähän pitkäketjuisia haarautumia, niin että  $g^* \geq 0,90$ ,  $g^* = \frac{(\eta)}{(\eta_1)}$ , jossa yhtälössä  $(\eta)$  on kopolymerin rajaviskositeetti ja  $(\eta_1)$  on lineaarisen polyetyleenin, jonka keskimääräinen molekyylipaino on sama kuin mainitun kopolymerin, rajaviskositeetti.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen uusi kopolymeri, t u n n e t t u siitä, että se esiintyy sferoidisina hiukkasina, joiden painomääräinen keskiläpimitta on 300-1500  $\mu$ m ja

hiukkaskoon jakauma sellainen, että suhde  $D_m/D_n$  on pienempi kuin 3,5 tai 3,5

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen uusi kopolymeeri, t u n - n e t t u siitä, että sen hiukkaskoon jakauma on sellainen, että suhde  $D_m/D_n$  on 1,2-3.

#### Patentkrav

1. Förfarande för framställning av kopolymerer till etylen och 1-hexen med tätheten 0,910-0,940, k ä n n e t e c k - n a t av att det innefattar kopolymerisation av etylen och 1-hexen i gasfas blandat med en inert gas såsom kväve, metan eller etan och eventuellt väte, varvid gasblandningen cirkulerar nedifrån uppåt genom en fluidiserade bädd av den uppkommande kopolymeren, och kopolymerisationen äger rum vid temperaturen 50-90 °C i närvaro av ett katalysatorsystem, som innefattar på ena sidan en hjälpkatalysator bestående av en organometallförening av åtminstone en metall tillhörande någon av grupperna II och III i periodiska systemet, och å andra sidan en katalysator innefattande en väsentligen på magnesiumklorid och eventuellt på en aluminiumklorid baserad bärare, som utgörs av till sin form sferoidiska partiklar med en viktbaserad medeldiameter på 10-100  $\mu\text{m}$  och en sådan partikelstorleksfördelning, att förhållandet mellan partiklarnas viktbaserade medeldiameter  $D_m$  och deras talbaserade medeldiameter  $D_n$  eller  $D_m/D_n$  är mindre än 3 eller lika med 3, och på vilken bärare är avlagrad ett sådant derivat till en övergångsmetall ur någon av grupperna IV, V och VI i periodiska systemet, som är känt för sina katalytiska egenskaper vid polymerisation och kopolymerisation av alfaolefiner, varvid deltrycken (pp) hos de olika komponenterna i gasblandningen är sådana, att:

0,05 MPa  $\leq$  pp hos 1-hexen  $\leq$  0,15 MPa

0,15  $\leq$  pp hos 1-hexen/pp hos etylen  $\leq$  0,5

0,05  $\leq$  pp hos väte/pp hos etylen  $\leq$  0,5

0,2  $\leq$  pp hos inertgasen/det totala trycket  $\leq$  0,9.



2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att kopolymerisationen genomförs vid temperaturen  $70-90^{\circ}\text{C}$ .
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att organometallföreningen av den metall, som tillhör grupperna II och III, är en aluminium-organisk eller en halogenerad aluminium-organisk förening.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att bärarens partikelstorleksfördelning är sådan, att förhållandet  $D_m/D_n$  är 1,1-2,5.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att bärarens partikelstorleksfördelning är sådan, att förhållandet  $D_m/D_n$  är 1,1-1,5.
6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att bärarens partikelstorleksfördelning är sådan, att över 90 vikt-% av partiklarna ingår i intervallet  $D_m \pm 10\%$ .
7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att bäraren innehåller ämnen med åtminstone en Mg-C-bindning och en elektrondonor och att dess täthet är 1,6-2,2.
8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att bärarens specifika yta är mellan 20 och  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET) och att dess yta företrädesvis är slät.
9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att övergångsmetallföreningen är en titanförening.
10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k - n a t av att utfällning av titanföreningen på bäraren utförs genom reduktion av en förening av maximalvalent titan med

formeln  $Ti(OR_7)_{4-n}X_n$ , där  $R_7$  är en alkylgrupp med 2-6 kolatomer,  $X$  är en klor- eller bromatom och  $n$  är ett helt eller decimaltal 1-4, med ett reduktionsmedel valt bland magnesiumorganiska föreningar med formeln  $R_8MgR_9$ , där  $R_8$  och  $R_9$  är alkylgrupper med 2-12 kolatomer, zinkorganiska föreningar med formeln  $Zn(R_{10})_{2-y}X_y$ , där  $R_{10}$  är en alkylgrupp med 2-12 kolatomer,  $X$  är klor eller brom och  $y$  är ett helt eller decimaltal 0-1 och aluminiumorganiska föreningar med formeln

$Al(R_{11})_{3-x}X_x$ , där  $R_{11}$  är en alkylgrupp med 2-12 kolatomer,  $X$  är klor eller brom och  $x$  är ett helt eller decimaltal 0-2,  
 - varvid nämnda reduktion kan äga rum i närvaro av en elektrondonor vald bland organiska föreningar innehållande åtminstone en syre-, svavel-, kväve- och/eller fosforatom;

- varvid de relativa molmängderna av de olika föreningarna (magnesiumklorid- och eventuellt aluminiumkloridbäraren, titanföreningen, den magnesiumorganiska och/eller zinkorganiska och/eller aluminiumorganiska föreningen, elektrondonorn) är sådana, att:

- . bärare/titanförening är 1-50, företrädesvis 2,5-10;
- . förhållandet mellan den magnesiumorganiska och/eller zinkorganiska och/eller aluminiumorganiska föreningen och titanföreningen är 0,1-3, företrädesvis 0,5-1,5;
- . elektrondonorn/titanföreningen är 0-5, företrädesvis 0,1-1,5.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k - n a t av att reduktionen genomförs i närvaro eller frånvaro av en alifatisk eteroxid med formeln  $R_{12}OR_{13}$ , där  $R_{12}$  och  $R_{13}$  är lika eller olika och valda bland alkylgrupper innehållande 1-12 kolatomer,

- varvid de relativa molmängderna hos de olika föreningarna (magnesiumklorid- och eventuellt aluminiumkloridbäraren, titanföreningen, den magnesiumorganiska och/eller zinkorganiska och/eller aluminiumorganiska föreningen, eteroxiden) är sådana, att:

- . bärare/titanförening är 1-50, företrädesvis 2,5-10;
- . förhållandet mellan den magnesiumorganiska och/eller zinkorganiska och/eller aluminiumorganiska föreningen och titanföreningen är 0,1-3, företrädesvis 0,5-1,5;
- . eteroxid/titanförening är 0-5, företrädesvis 0,1-1,5.

12. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att kopolymerisationen genomförs i närvaro av ett katalysatorsystem, där atomförhållandet mellan mängden av den till grupperna II och III hörande metallen och mängden av den till grupperna IV, V och VI hörande övergångsmetallen är 1-50.

13. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att katalysatorn genomgår förpolymerisation av etylen eller förkopolymerisation av etylen och en alfaolefin före nämnda kopolymerisation så, att 0,1-500 g av polymer eller kopolymer per gramm-milliatom av övergångsmetall erhålls.

14. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att kopolymerisationsförhållandena i den fluidiserade bädden är sådana, att förpolymer- och kopolymerpartiklarna, som bildas, hålls svävande endast medelst en stigande gasström innehållande för polymerisation avsett etylen och 1-hexen och vars hastighet är 40-80 cm/s.

15. En genom förfarandet enligt patentkravet 1 framställd ny kopolymer, i vilken 1-hexenet är 4-metyl-1-penten, k ä n - n e t e c k n a d av att:

- a) halten av de ur 4-metyl-1-penten härledda enheterna är 4-5 vikt-%,
- b) tätheten är 0,910-0,940,
- c) lösvolymvikten är 0,35-0,45 g/cm<sup>3</sup>,
- d) omättnadsgraden är mindre än 0,2 etylendubbelbindningar per 1000 kolatomer,

e) dess enda smältpunkt är 116-128<sup>o</sup>C bestämd medelst DSC-analys med upphöttning till 200<sup>o</sup>C, nedkylning med hastigheten 16<sup>o</sup>C per minut och upphöttning med hastigheten 16<sup>o</sup>C per minut,

f) strukturen innehar så få förgreningar med lång ked, att  $g^* \geq 0,90$ ,  $g^* = \frac{(\eta)}{(\eta_1)}$ , i vilken ekvation ( $\eta$ ) är kopolymerens gränsviskositet och ( $\eta_1$ ) är gränsviskositeten hos

lineärt polyeten med samma genomsnittliga molekylvikt som nämnda kopolymer.

16. Ny kopolymer enligt patentkravet 15, k ä n n e - t e c k n a d av att den föreligger i form av sferoidiska partiklar med en viktbaserad medeldiameter av 300-1500  $\mu$ m, och partikelstorleksfördelningen är sådan, att förhållandet  $D_m/D_n$  är mindre eller lika med 3,5.

17. Ny kopolymer enligt patentkravet 16, k ä n n e - t e c k n a d av att dess partikelstorleksfördelning är sådan, att förhållandet  $D_m/D_n$  är 1,2-3.

#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 943 380 (C 08 F 210/16).  
Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 2 093 047 (C 08 F 210/16).