



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 75847
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C
(45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 08 03 1988

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

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	832319
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	23.06.83
(23) Alkupäivä - Giltighetsdag	23.06.83
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	25.12.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.04.88
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	24.06.82
24.06.82 Ranska-Frankrike(FR) 8211053, 8211055	
Toteennäytetty-Styrkt	

- (71) BP Chimie Societe Anonyme, Tour Neptune, La Defense 1, 20, place de Seine, Courbevoie, Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Alain Blaya, Martigues, Pierre Crouzet, Martigues, Stylianos Sandis, Lavera, Jean Claude Bailly, Martigues, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Katalysaattoreita etyleenin polymeeroimiseksi ja kopolymeeroimiseksi ja näitä katalysaattoreita hyväksi käytettäviä polymeerointimenetelmiä - Katalysatorer för polymerisering och kopolymerisering av etylen och polymeriseringsförfaranden i vilka sådana katalysatorer utnyttjas

(57) Tiivistelmä

Tämä keksintö koskee etyleenin polymeeroimista ja kopolymeroimista varten tarkoitettuja katalysaattoreita, jotka käsittävät kantaja-aineen, joka perustuu magnesiumkloridiin ja mahdollisesti alumiinikloridiin ja joka esiintyy sferoidisina hiukkaina, joiden painomääräinen keskiläpimitta on 10-100 mikronia ja hiukkaskoon jakauma kapea, niin että painomääräisen keskiläpimitan suhde lukumääräiseen keskiläpimittaan on pienempi kuin 3 tai 3, ja jolle kantaja-aineelle on saostettu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV, V ja VI kuuluvan siirtymämetallin yhdiste, ja polymeerointimenetelmää, jossa käytetään mainittuja katalysaattoreita.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser katalysatorer för polymerisering och kopolymerisering av eten, vilka katalysatorer innefattar ett bärarmaterial baserat på magnesiumklorid och eventuellt aluminiumklorid och föreligger som sfäroidala partiklar med en massabaserad genomsnittsdiameter av 10-100 mikron och med en smal distribution av partikelstorleken, så att förhållandet mellan den massabaserade genomsnittsdiametern och antalsbaserade genomsnittsdiametern är mindre än eller lika med 3, och på vilket bärarmaterial är utfälld en förening av en till grupperna IV, V och VI i grundämnenas periodiska system hörande övergångsmetall, samt ett polymeriseringsförfarande, vid vilket nämnda katalysator användes.

Katalysaattoreita etyleenin polymeroimiseksi ja kopolymeroimiseksi ja näitä katalysaattoreita hyväksi käytettäviä polymerointimenetelmiä

Tämä keksintö koskee uusia katalysaattoreita etyleenin polymeroimiseksi ja kopolymeroimiseksi ja menetelmiä, joissa näitä katalysaattoreita käytetään.

Tiedetään, että alfaolefiinien polymerointi ja kopolymerointikatalysaattorit, joita nimitetään Ziegler-Natta-katalysaattoreiksi, saadaan yhdistämällä alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV, V ja VI kuuluvia siirtymämetalliyhdisteitä ainakin yhden tämän järjestelmän I-III ryhmiin kuuluvan organometalliyhdisteen kanssa.

Tiedetään lisäksi, että näiden katalysaattorien ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa voimakkaasti, kun mainittua siirtymämetalliyhdistettä käytetään yhdessä jonkin kiinteän mineraaliryhdisteen kanssa, joka voidaan saostaa yhdessä mainitun siirtymämetalliyhdisteen kanssa tai jota käytetään mainitun siirtymämetalliyhdisteen kantajana.

Kantajana edullisesti käytettävistä kiinteistä mineraaliryhdisteistä mainittakoon esimerkiksi magnesium- ja titaanioksidit, alumiinisilikaatti, magnesiumkarbonaatti ja magnesiumkloridi.

Tässä menetelmässä, jossa käytetään katalysaattorin kantajaa, kantaja-aineen ominaisuuksilla yhtäältä ja katalysaattorin valmistusmenetelmällä (siirtymämetalliyhdisteen kerrostamisella) toisaalta on erittäin suuri merkitys mainitun katalysaattorin ominaisuuksien kannalta.

Tämä menetelmä koskee katalysaattoria, jossa on käytetty kantaja-ainetta, joka muodostuu olennaisesti magnesiumkloridista, jolla on erityisominaisuuksia, ja jossa katalysaattorina on jokin

alkuaineiden jaksollisen järjestelmän IV, V ja VI ryhmään kuuluvan metallin yhdiste, erityisesti titaaniyhdiste, joka on tunnettu katalyyttisistä ominaisuuksistaan alfaolefiinien polymeroinnissa ja kopolymeroinnissa.

Katalysaattorin kantaja muodostuu hiukkasista, jotka ovat pääasiassa magnesiumkloridia ja joilla on seuraavat ominaisuudet:

- hiukkaset ovat muodoltaan sferoidisia, jonka määrittää se seikka, että jos D ja d ovat hiukkasten pitkät ja lyhyet akselit, $D/d \leq 1,3$;
- hiukkasten painokeskimääräinen läpimitta on suunnilleen 10-100 μm ;
- näiden hiukkasten painokeskimääräinen läpimitta on sellainen, että D_m/D_n -suhde eli painokeskimääräisen läpimitan, D_m , suhde lukukeskimääräiseen läpimittaan, D_n , on pienempi kuin 3 tai 3, esimerkiksi 1,1 ja 2,5 väliltä; tarkemmin sanottuna näiden hiukkasten hiukkaskoon jakauma on erittäin kapea ja sellainen, että D_m/D_n suhde on 1,1 ja 1,5 väliltä; lisäksi todetaan, että hiukkasia, joiden läpimitta on suurempi kuin $2 \times D_m$ tai pienempi kuin $0,2 \times D_m$, ei ole käytännöllisesti katsoen ollenkaan; hiukkaskoon jakauma voi myös olla sellainen, että yli 90 paino-% saman erän hiukkasista sisältyy haarukkaan $D_m \pm 10$ %;
- hiukkasten pinta saattaa olla hieman kuhmuinen, vadelman pinnan tapainen, mutta mieluiten niiden pinta on erittäin sileä;
- hiukkasten ominaispinta-ala on suunnilleen 20-60 m^2/g (BET);
- hiukkasten tiheys on suunnilleen 1,6 ja 2,2 väliltä;
- hiukkaset muodostuvat olennaisesti magnesiumkloridista ja mahdollisesti jostakin alumiinikloridista; $\text{Cl}/(\text{Mg}+3/2 \text{ Al})$ -atomisuhde on hieman alle 2; lisäksi hiukkaset sisältävät vähäisen määrän aineita, joissa on Mg/C-sidoksia ja samoin jotakin elektroneja luovuttavaa yhdistettä.

Näin määritellyt kantajat voidaan valmistaa erityisesti antamalla jonkin magnesium-orgaanisen yhdisteen reagoida jonkin orgaanisen klooriyhdisteen kanssa jonkin elektroneja luovuttavan

yhdisteen läsnäollessa. Magnesium-orgaaniseksi yhdisteeksi voidaan valita joko jokin kaavan R_1MgR_2 mukainen aine tai jokin kaavan $R_1MgR_2, xAl(R_3)_3$ mukainen additiokompleksi, joissa kaavoissa R_1, R_2 ja R_3 ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyliradikaaleja, joissa on 2-12 hiiliatomia ja x on 0,001-10, ja mieluiten 0,01-2. Orgaaniseksi klooriyhdisteeksi valitaan jokin kaavan R_4Cl , jossa R_4 on sekundäärinen tai mieluiten tertiäärinen alkyyliradikaali, jossa on 3-12 hiiliatomia, mukainen alkyylikloridi. Käytetty elektroneja luovuttava yhdiste on jokin orgaaninen yhdiste, joka sisältää vähintään yhden happi-, rikki-, typpi- ja/tai fosforiatomin. Se voidaan valita suuresta joukosta erilaisia aineita, kuten esimerkiksi amiineista, amideista, fosfiineista, sulfoksidoista, sulfoneista tai eettereistä. Elektroneja luovuttavista yhdisteistä voidaan valita erityisesti jokin kaavan R_5OR_6 mukainen alifaattinen eetteri-oksidi, jossa kaavassa R_5 ja R_6 ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyliradikaaleja, joissa on 1-12 hiiliatomia.

Lisäksi edellä kuvattujen kantajien valmistukseen käytettäviä reaktantteja tulee käyttää seuraavissa olosuhteissa:

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

Katalysaattoreiden valmistaminen edellä kuvattujen kantajien avulla suoritetaan saostamalla mainituille kantajille jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän IV, V ja VI ryhmään kuuluvan metallin yhdistettä, joka on tunnettu katalyyttisistä ominaisuuksistaan etyleenin polymeroinnissa ja kopolymeroinnissa,

ja erityisesti jotakin titaaniyhdistettä, jonka valenssi on pienempi kuin 4. Tämä saostaminen voidaan suorittaa tunnetuin menetelmin, mutta edullisesti se suoritetaan seuraavalla menetelmällä:

- kaavan $Ti(OR_7)_{4-n}X_n$, jossa R_7 on alkyyliryhmä, jossa on 2-6 hiiliatomia, X on kloori- tai bromiatomi ja n on jokin kokonais- tai osittaisluku $1 \leq n \leq 4$, suoritetaan jonkin pelkistimen avulla, joka valitaan kaavan R_8MgR_9 mukaisista magnesium-orgaanisista yhdisteistä, jossa kaavassa R_8 ja R_9 ovat samantyyppisiä tai erilaisia alkyyliryhmiä, jotka sisältävät 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 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, joka sisältää 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 elektroneja luovuttavaa yhdistettä tai elektroneja luovuttavan yhdisteen läsnäollessa, joka on valittu suuresta joukosta erilaisia orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät vähintään yhden happi-, rikki-, typpi- ja/tai fosforiatomin, kuten esimerkiksi amiineista, amideista, fosfiineista, sulfoksideista, sulfoneista tai eettereistä;
- eri yhdisteiden (kantajan, titaaniyhdisteen, magnesium-orgaanisen tai sinkki-orgaanisen tai alumiini-orgaanisen yhdisteen, elektroneja luovuttavan yhdisteen) suhteelliset moolimäärät ovat moolisuhteina seuraavanlaiset:
 - . kantaja/titaaniyhdiste on 1-50, ja mieluiten 2,5-10;
 - . magnesium-orgaaninen tai sinkki-orgaaninen tai alumiiniorgaaninen yhdiste/titaaniyhdiste on alle 3 tai 3 ja mieluiten 0,5-1,5;
 - . elektroneja luovuttava yhdiste/titaaniyhdiste on 0-5 ja mieluiten 0,1-1,5.

Mainittu pelkistysreaktio voidaan suorittaa myös jonkin kaavan $R_{12}OR_{13}$ mukaisen alifaattisen eetteri-oksidin läsnäollessa,

jossa kaavassa R_{12} ja R_{13} ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyli-ryhmiä, joissa on 1-12 hiiliatomia. Eri yhdisteiden (kantajan, $Ti(OR_7)_{(4-n)}X_n$, magnesium-orgaanisen ja/tai sinkki-orgaanisen ja/tai alumiini-orgaanisen yhdisteen ja eetteri-oksidin) suhteelliset moolimäärät ovat atomisuhteina tai moolisuhteina ilmaistuina:

- Mg/Ti on 1-50 ja mieluiten 2,5-10;
- Al ja/tai Zn/Ti on 0-3 ja mieluiten 0,5-1,5;
- eetteri/Ti on 0-5 ja mieluiten 0,1-1,5.

Saostaminen suoritetaan -30° - $100^{\circ}C$:n lämpötilassa, sekoittaen, nestemäisessä hiilivetyväliaineessa.

Reaktantteja voidaan käyttää tässä saostuksessa eri tavoin. Pelkistin (magnesium-orgaaninen tai sinkki-orgaaninen tai alumiini-orgaaninen yhdiste) voidaan esimerkiksi lisätä vähitellen nestemäiseen hiilivetyväliaineeseen, joka sisältää magnesiumkloridikantajan ja titaaniyhdisteen. On myös mahdollista lisätä vähitellen ja samanaikaisesti pelkistin ja titaaniyhdiste nestemäiseen hiilivetyväliaineeseen, joka sisältää magnesiumkloridikantajan. Yleensä on kuitenkin edullista lisätä vähitellen titaaniyhdiste nestemäiseen hiilivetyväliaineeseen, joka sisältää magnesiumkloridikantajan ja pelkistimen.

Tämän keksinnön mukaan valmistetut katalysaattorit esiintyvät yleisväriltään ruskeanpunaisena jauheena, joka muodostuu hiukkasta, joiden fysikaaliset ominaisuudet, kuten sferoidinen muoto, pinnan ulkonäkö, painomääräinen keskiläpimitta ja D_m/D_n -suhteella määritetty hiukkaskoon jakauma, ovat olennaisesti samat kuin magnesiumkloridikantajan hiukkasten, joista lähtien ne on valmistettu.

Keksinnön mukaisia katalysaattoreita voidaan käyttää etyleenin polymeroimiseen tai kopolymeroimiseen käyttämällä tunnettuja polymerointimenetelmiä suspensiona hiilivetyväliaineessa, joka on nestemäisenä tai kuivana, esimerkiksi leijukerroksessa, kun nestemäinen hiilivetyväliaine, jossa katalysaattori on valmistettu, haihdutetaan. Joka tapauksessa polymerointi tai kopoly-

merointi suoritetaan käyttämällä jotakin organometallista sivukatalysaattoria, mieluiten jotakin alumiini-orgaanista yhdistettä, jolloin mainittua sivukatalysaattoria käytetään sellaisena määränä, että Al/Ti-atomisuhteet ovat 0,1 ja 50 väliltä.

Kuitenkin - ja tämä onkin tämän keksinnön toinen aspekti - on todettu, että edellä kuvattuja katalysaattoreita voidaan edullisesti käyttää sen jälkeen kun niille on suoritettu esipolymerointi. Tässä esipolymeroinnissa, jossa saadaan hiukkasia, jotka muodoltaan ja mitoiltaan ovat olennaisesti samanlaisia kuin lähtökatalysaattorin hiukkaset, saatetaan katalysaattori ja sivukatalysaattori kosketukseen yhden tai useamman alfaolefiinin kanssa ja erityisesti etyleenin kanssa; esipolymerointi voidaan edullisesti suorittaa kahdessa vaiheessa kuten edellä on selitetty. Saadut katalyyttiaineet ovat erityisen edullisia, kun niitä käytetään etyleenin polymeroimiseen tai kopolymeroimiseen leijukerroksessa, sillä näiden aineiden mitat, kulutuksenkestävyys ja reaktiivisuus soveltuvat tämääntyyppiin polymerointiin.

Esipolymerointireaktion käynnistys (tai tämän reaktion ensimmäinen vaihe, jos käytetään kahta erillistä vaihetta) on välttämättä suoritettava suspensiona neutraalissa nestemäisessä väliaineessa.

Tämä esipolymeroinnin ensimmäinen vaihe jatkuu, kunnes jokainen katalysaattorihiukkanen sisältää 0,1-10 g polyetyyleeniä tai etyleenin kopolymeeria grammamilliatomia kohti katalysaattorissa läsnäolevaa titaania. Polymerointia voidaan sitten jatkaa joko suspensiona nestemäisessä hiilivetyväliaineessa tai kuivana; yleensä sitä voidaan jatkaa - katalysaattorin silti pysyessä sopivan toimivana - kunnes jokainen katalysaattorihiukkanen sisältää 10-500 g polyetyyleeniä tai etyleenin kopolymeeria kutakin katalysaattorissa läsnäolevan titaanin grammamilliatomia kohti.

On tärkeätä huomata, että käytettäessä keksinnön mukaista kantaja-ainetta ja katalysaattoria jokaisen hiukkasen kehitys tapahtuu alkuperäisen kantaja-aineen hiukkasten mittojen mukaan; tästä on seurauksena, että saatu etyleenin polymeeri- tai kopolymerituote esiintyy sferoidisten hiukkasten muodossa, joiden hiukkasten hiukkaskoon jakauma on sama kuin alkuperäisen kantaja-aineen.

Magnesiumkloridikantaja-aineen tai katalysaattorin hiukkasten painokeskimääräisen läpimitan, D_m , ja lukukeskimääräisen läpimitan, D_n , määrittämismenetelmä

Keksinnön mukaan magnesiumkloridikantajan tai katalysaattorin hiukkasten painokeskimääräiset läpimitat (D_m) ja lukukeskimääräiset läpimitat (D_n) mitataan mikroskooppisin tutkimuksin OPTOMAX-kuva-analysaattorin avulla (Micro-Measurement Ltd., Iso-Britannia). Mittauksen periaatteena on se, että tarkastelemalla optisella mikroskoopilla hiukkaskantaa saadaan absoluuttisten esiintymistaajuuksien taulukko, josta sitten saadaan kuhunkin luokkaan (i), joka on tunnettu keskiläpimitasta (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:

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

$$\text{- lukukeskimääräinen läpimitta: } D_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

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

OPTOMAX-kuva-analysaattorilla suoritettu mittaus tehdään käänteismikroskoopilla, jolla voidaan tutkia magnesiumkloridin ja katalysaattorin 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 esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1

Kantaja-aineen valmistus

Ruostumatonta terästä olevaan 5 litran reaktioastiaan, joka on varustettu 750 kierrosta minuutissa tekevällä sekoittajalla, ja joka sisältää 800 ml n-heksaania, lisätään huoneen lämpötilassa (20°C) ja typpi-ilmakehässä, 1725 ml n-heksaaniin liuotettua butyylioktyylimagnesiumia, joka liuos sisältää 1500 gramma-milliatomia magnesiumia ja 153 ml (750 millimoolia) di-iso-amyylieetteriä. Reaktioastia kuumennetaan sitten 50°C:een ja siihen lisätään vähitellen 3 tunnin kuluessa 322 ml (eli 2925 millimoolia) tertiääristä butyylikloridia.

Kun tämä lisäys on suoritettu, suspensio pidetään 50°C:ssa 3 tunnin ajan ja saatu saoste pestään n-heksaanilla.

Saadun kiinteän tuotteen (A) koostumus magnesiumin gramma-atomia kohti on seuraava: 1,97 gramma-atomia klooria, 0,03 grammaekvivalenttia Mg-C-sidoksen omaavaa ainetta ja 0,02 moolia di-iso-amyylieetteriä. Mikroskooppitutkimuksessa havaitaan, että saatu kiinteä tuote (A) esiintyy jauheena, joka koostuu sferoidisista hiukkasista (hiukkasten suuren ja pienen akselin välinen suhde D/d , on 1,2), joiden hiukkaskoon jakauma on kapea eli suhde D_m/D_n on 1,1 ja $D_m = 52 \mu\text{m}$; lisäksi todetaan, että yli 90 paino-% hiukkasista on läpimitaltaan 47-57 μm ; tuotteen tiheys on 1,9 ja sen ominaispinta-ala 38 m^2/g (BET); hiukkasten pinta on täysin sileä.

Esimerkki 2

Katalysaattorin kantaja-aineena käytetään edellä olevan esimerkin 1 mukaan valmistettua tuotetta (A).

Katalysaattorin valmistus

3000 ml:aan n-heksaaniin suspendoitua tuotetta (A), suspension sisältäessä 1450 millimoolia $MgCl_2$, lisätään sekoittaen 82 ml di-isoamyylieetteriä ja 400 ml 1,2-moolista dietyylialumiinikloridin liuosta n-heksaanissa (eli 480 millimoolia). Reaktioastia kuumennetaan $50^{\circ}C$:een ja siihen lisätään vähitellen 2 tunnin kuluessa 650 ml 0,6-moolista di-n-propoksititaanidikloridia n-heksaanissa (eli 390 millimoolia).

Kun tämä lisäys on suoritettu, lämpötila nostetaan $80^{\circ}C$:een ja pidetään siinä 2 tunnin ajan. Saatu katalysaattori pestään sitten viisi kertaa n-heksaanilla, jolloin saadaan käyttövalmis kiinteä katalysaattori (B). Katalysaattorin (B) analyysi osoittaa, että se sisältää kokonaistitaatin gramma-atomia kohti: 0,94 gramma-atomia kolmiarvoista titaania, 0,06 gramma-atomia neliarvoista titaania, 3,85 gramma-atomia magnesiumia, 9,97 gramma-atomia klooria, 0,20 gramma-atomia alumiinia ja 0,11 moolia di-isoamyylieetteriä. Näin määritetty katalysaattori on väriltään ruskeaa jauhetta, joka muodostuu muodoltaan sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että yli 90 % hiukkasista on läpimitaltaan 50-60 μm ja $D_m = 55 \mu m$; lisäksi todetaan, että katalysaattorihiuukkasten suhde D_m/D_n on 1,2; hiukkasten pinta on täysin sileä.

Esipolymerointi (ensimmäinen vaihe)

Ruostumatonta terästä olevaan 5 litran reaktioastiaan, joka on varustettu sekoitusjärjestelmällä, jonka kierrosnopeus on 750 kierrosta minuutissa ja joka astia sisältää 2 litraa $50^{\circ}C$:een kuumennettua n-heksaania, lisätään typpi-ilmakehässä 100 millimoolia tri-n-oktyylialumiinia (TnOA) ja heksaaniin suspendoitua katalysaattoria (B), tämän suspension sisältäessä 500 gramma-milliatomia titaania [eli 295 g katalysaattoria (B)]. Reaktioastiaa kuumennetaan $60^{\circ}C$:een ja etyleeni lisätään siihen vakiomäärinä, 167 g/h, 3 tunnin kuluessa. Reaktion päätyttyä koko astian sisältö lasketaan pyörivään tyhjöhaihduuttimeen; näin saadaan 820 g väriltään vaaleanruskeata kuivaa esipolymeeri-jauhetta (C), joka muodostuu hiukkasista, joiden painomääräinen

keskiläpimitta on 66 μm ja hiukkaskoon jakauma kapea. Jauhe (C) säilytetään typpi-ilmakehässä.

Esipolymerointi (toinen vaihe)

15 cm:n läpimittaiseen leijukerrosreaktioastiaan, jossa kaasun nopeus on 10 cm/s ja osittaispaineet seuraavat: typpi 0,8 MPa, vety 0,1 MPa ja etyleeni 0,1 MPa, pannaan joka 6. minuutti 11 g jauhetta (C) ja jatkuvasti 25 g/h puhdasta TiO_2 leijukerrosroksen alaosaan, jossa lämpötila pidetään 70°C :ssa. Peräkkäin suoritetuissa poistoissa saadaan talteen 4 kg/h hieman beigeen vivahtavaa jauhetta, jossa, sen oltua reaktioastiassa 0,5 tuntia on titaania 800 miljoonasosaa ja jonka painokeskimääräinen läpimitta on 260 μm ja jonka näennäinen kiintotiheys on $0,41 \text{ g/cm}^3$; näin saatu esipolymeraatti (D) säilytetään sekkin typpi-ilmakehässä.

Etyleenin polymerointi

46 cm:n läpimittaiseen leijukerrosreaktioastiaan, jossa ylöspäin nousevan kaasun nopeus on 45 cm/s ja osittaispaineet: vety 1,2 MPa ja etyleeni 0,8 MPa, lisätään peräkkäisierinä 0,5 kg/h esipolymeraattia (D) kerrokseen, jonka lämpötila pidetään 85°C :ssa. Siitä saadaan peräkkäisotoissa 25 kg/h valkoista jauhetta, jonka titaanipitoisuus, sen oltua 6 tuntia reaktioastiassa, on 16 miljoonasosaa, painokeskimääräinen läpimitta 940 μm , hiukkaskoon jakauma kapea ja näennäinen kiintotiheys $0,47 \text{ g/cm}^3$; lisäksi sen sulaindeksi 2,16 kg:n painolla 190°C :ssa mitattuna on 6 g/10 minuuttia ja molekyylipainonjakauma M_w/M_n , GPC:llä mitattuna, on 4,0.

Esimerkki 3

Kantaja-aineena (A) käytetään magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka koostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että yli 90 paino-% hiukkasista on keskiläpimitaltaan 29-35 μm , D_m :n ollessa 32 μm ; tämän jauheen tiheys on 1,85 ja ominaispinta-ala $41 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET).

Katalysaattorin valmistus

Se valmistetaan samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Saadun katalysaattorin (B) analyysi antaa tulokseksi kokonaistitaanin gramma-atomia kohti: 0,96 gramma-atomia kolmiarvoista titaania, 0,04 gramma-atomia nelisarvoista titaania, 3,60 gramma-atomia magnesiumia, 9,40 gramma-atomia klooria, 0,13 gramma-atomia alumiinia ja 0,07 moolia di-isoamyylieetteriä. Katalysaattori (B) on väriltään ruskeaa jauhetta, joka koostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että yli 90 painoprosentilla hiukkasista keskiläpimitta on 30-36 μm , Dm:n ollessa 33 μm ; katalysaattorihiukkasten pinta on hieman kuhmuinen, "vadelman tapainen".

Esipolymerointi (ensimmäinen vaihe)

Se on samanlainen kuin esimerkissä 2. Saadaan 807 g kuivaa esipolymeraattijauhetta (C), jonka painokeskimääräinen läpimitta on 40 μm ja hiukkaskoon jakauma kapea.

Esikopolymerointi (toinen vaihe)

15 cm:n läpimittaiseen leijukerrosreaktioastiaan, jossa nousevan kaasun nopeus on 10 cm/s ja osittaispaineet: typpi 1 MPa, vety 0,04 MPa, buteeni-1 0,05 MPa ja etyleeni 0,13 MPa, lisätään joka 6, minuutti 6,5 g jauhetta (C) ja jatkuvasti 26,4 g/h TNOA kerrokseen, jonka lämpötila pidetään 70°C:ssa. Poistetaan 4 kg/h etyleenin esi-kopolymeraattijauhetta (D), jonka titaanipitoisuus on 480 miljoonasosaa sen oltua 0,5 tuntia reaktioastiassa. Tämän jauheen painokeskimääräinen läpimitta on 190 μm ja näennäinen kiintotiheys 0,36 g/cm³.

Etyleenin ja buteeni-1:n kopolymerointi

46 cm:n läpimittaiseen leijukerrosreaktioastiaan, jossa nousevan kaasun nopeus on 45 cm/s ja osittaispaineet: typpi 0,7 MPa, vety 0,2 MPa, buteeni-1 0,26 MPa ja etyleeni 0,84 MPa, lisätään 0,44 kg/h esikopolymeraattia (D) kerrokseen, jonka lämpötila pidetään 80°C:ssa. Poistettaessa saadaan 21 kg/h etyleenin kopolymeerijauhetta, jossa on, sen oltua reaktioastiassa 6 tunnin ajan, 10 miljoonasosaa titaania ja jonka painokeskimääräinen läpimitta on 720 μm ja hiukkaskoon jakauma kapea;

lisäksi kopolymeraatin sulaindeksi on 2,16 kg:n painolla ja 190°C:ssa mitattuna 1 g/10 minuuttia; sen tiheys 20°C:ssa on 0,917 ja sen taivutuslujuus 21 MPa. Se näennäinen kiintotiheys on 0,40 g/cm³, siis pienempi kuin esimerkissä 2, mikä johtuu kopolymeraattihiukkasten vadelmantyyppisestä pinnasta, joka vastaa katalysaattorihiukkasten muotoa.

Esimerkki 4

Kantaja-aineena (A) käytetään magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka muodostuu pallomaisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että yli 90 painoprosentilla hiukkasista on keskiläpimitta 21-25 μm, D_m:n ollessa 23 μm; tämän jauheen tiheys on 2,1 ja ominaispinta-ala 46 m²/g (BET).

Katalysaattorin valmistus

Se valmistetaan samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Saadun katalysaattorin (B) analyysi antaa tulokseksi kokonaistitaanin gramma-atomia kohti: 0,94 gramma-atomia kolmiarvoista titaania, 0,06 gramma-atomia neliarvoista titaania, 3,80 gramma-atomia magnesiumia, 9,84 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 kapea, niin että yli 90 painoprosentilla hiukkasista keskiläpimitta on 21-25 μm, D_m:n ollessa 23 μm.

Esipolymerointi (ensimmäinen vaihe)

Se on samanlainen kuin esimerkissä 2. Saadaan 817 g kuivaa esipolymeraattijauhetta (C), jonka painokeskimääräinen läpimitta on 28 μm ja hiukkaskoon jakauma kapea.

Esipolymerointi (toinen vaihe)

15 cm:n läpimittaiseen leijukerrosreaktoriastiaan, jossa nousevan kaasun nopeus on 10 cm/s ja osittaispaineet: typpi 1,8 MPa, vety 0,1 MPa ja etyleeni 0,1 MPa, lisätään joka 5. minuutti 2,2 g jauhetta (C) ja jatkuvasti 28,4 g/h TnOA leijukerrosalaosaan, jonka lämpötila pidetään 70°C:ssa. Esipolymeraatti-

jauheen (D), jota saadaan 4 kg/h, titaanipitoisuus, sen oltua 0,5 tuntia reaktioastiassa, on 190 miljoonasosaa, sen painokeskimääräinen läpimitta on 175 μm ja näennäinen kiintotiheys 0,40 g/cm³.

Etyleenin polymerointi

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Saadaan polyetyyleeniä, jonka titaanipitoisuus on 4 miljoonasosaa, ja jonka painokeskimääräinen läpimitta on 640 μm , hiukkaskoon jakauma erittäin kapea ja näennäinen kiintotiheys 0,51 g/cm³; lisäksi tämän polymeerituotteen sulaindeksi 2,16 kg:n painolla ja 190°C:ssa on 8 g/10 minuuttia.

Esimerkki 5

Kantaja-aineena (A) käytetään magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että $D_m/D_n = 1,3$ ja $D_m = 32 \mu\text{m}$; tässä jauheessa on vähemmän kuin 0,1 painoprosenttia hiukkasia, joiden läpimitta on pienempi kuin 5 μm ; sen tiheys on 1,85 ja ominaispinta-ala 41 m²/g (BET). Hiukkasten pinta on hieman kuumainen, "vadelmantyyppinen".

Katalysaattorin valmistus

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Saadun katalysaattorin (B) analyysi antaa tulokseksi kokonaistitaanin gramma-atomia kohti: 0,96 gramma-atomia kolmiarvoista titaania, 0,04 gramma-atomia neliarvoista titaania, 3,60 gramma-atomia magnesiumia, 9,40 gramma-atomia klooria, 0,13 gramma-atomia alumiinia ja 0,07 moolia di-isoamyylieetteriä. Katalysaattori (B) on väritään ruskeata jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että $D_m/D_n = 1,3$, kun $D_m = 33 \mu\text{m}$; katalysaattorihiukkasten pinta on sekään "vadelmantyyppinen".

Esipolymerointi (ensimmäinen vaihe)

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Saadaan 810 g kuivaa esipolymeraattijauhetta (C), jonka painomääräinen keskilämpimitta on 40 μm ja hiukkaskoon jakauma kapea.

Esikopolymerointi (toinen vaihe)

15 cm:n läpimittaiseen leijukerrosreaktioastiaan, jossa nousevan kaasun nopeus on 10 cm/s ja osittaispaineet: typpi 1 MPa, vety 0,04 MPa, buteeni-1 0,05 MPa ja etyleeni 0,13 MPa, lisätään joka 6. minuutti 6,5 g jauhetta (C) ja jatkuvasti 26,4 g TnOA kerrokseen, jonka lämpötila pidetään 70°C:ssa. Poistetaan 4 kg/h etyleenin esikopolymeraattijauhetta (D), jonka titaanipitoisuus on 0,5 tunnin reaktioastiassa olon jälkeen 480 miljoonaa. Tämän jauheen painokeskimääräinen läpimitta on 190 μm ja näennäinen kiintotiheys 0,36 g/cm³.

Etyleenin ja buteeni-1:n kopolymerointi

46 cm:n läpimittaiseen leijukerrosreaktioastiaan, jossa nousevan kaasun nopeus on 45 cm/s ja osittaispaineet: typpi 0,7 MPa, vety 0,2 MPa, buteeni-1 0,3 MPa ja etyleeni 0,8 MPa, lisätään 0,44 kg/h esikopolymeraattia (D) kerrokseen, jonka lämpötila pidetään 80°C:ssa. Saadaan 21 kg/h etyleenin kopolymerijauhetta, jonka titaanipitoisuus 6 tunnin reaktioastiassa oloaikaan kohti on 10 miljoonaa, painokeskimääräinen läpimitta 720 μm ja hiukkaskoon jakauma kapea; lisäksi tämän kopolymeraatin sulaindeksi 2,16 kg painolla 190°C:ssa on 1,5 g/10 minuuttia ja molekyylipainojakauman leveys, Mw/Mn, 4,5; sen tiheys 20°C:ssa on 0,918 ja sen taivutuslujuus 21 MPa. Sen näennäinen kiintotiheys on 0,40 g/cm³.

Esimerkki 6

Kantaja-aineena (A) käytetään magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka koostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että $D_m/D_n = 1,5$, kun $D_m = 23 \mu\text{m}$; tämä jauhe sisältää vähemmän kuin 0,05 painoprosenttia hiukkasia, joiden läpimitta on pienempi kuin 6 μm ; sen tiheys on 1,9 ja ominaispinta-ala 42 m²/g (BET); hiukkasten pinta on erittäin sileä.

Katalysaattorin valmistus

Se valmistetaan samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Saadun katalysaattorin (B) analyysi antaa tulokseksi kokonaistitaanin gramma-

atomia kohti: 0,95 gramma-atomia kolmiarvoista titaania, 0,05 gramma-atomia nelisarvoista titaania, 3,8 gramma-atomia magnesiumia, 9,8 gramma-atomia klooria, 0,15 gramma-atomia alumiinia ja 0,09 moolia di-isoamyylieetteriä. Katalysaattori (B) on ruskeata jauhetta, joka koostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 1,5$ ja $D_m = 30 \mu\text{m}$, katalysaattorihiukkasten pinta on yhtä sileä kuin alkuperäisen kantaja-aineen pinta.

Esipolymerointi (ensimmäinen vaihe)

Se on samanlainen kuin esimerkissä 2. Saadaan 820 g kuivaa esipolymeraattijauhetta (C), jonka painokeskimääräinen läpimitta on $36 \mu\text{m}$ ja hiukkaskoon jakauma kapea.

Esipolymerointi (toinen vaihe)

15 cm:n läpimittaiseen leijukerrosreaktioastiaan, jossa nousevan kaasun nopeus on 10 cm/s ja osittaispaineet: typpi 1,8 MPa, vety 0,1 MPa, ja etyleeni 0,1 MPa, lisätään joka 5. minuutti 2,1 g jauhetta (C) ja jatkuvasti 28,5 g/h TnOA kerroksen alaosaan, jonka lämpötila pidetään 70°C :ssa. Esipolymeerijauheen (D), joka saadaan poistamalla 4 kg/h, titaanipitoisuus 0,5 tunnin reaktioastiassa oloaikaa kohti on 185 miljoonasosaa, painokeskimääräinen läpimitta $225 \mu\text{m}$ ja näennäinen kiintotiheys $0,42 \text{ g/cm}^3$.

Etyleenin polymerointi

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Saadaan polyetyleniä, jonka titaanipitoisuus on 5 miljoonasosaa, painokeskimääräinen läpimitta $810 \mu\text{m}$, hiukkaskoon jakauma erittäin kapea ja näennäinen kiintotiheys $0,51 \text{ g/m}^3$; lisäksi polymeraatin sulaindeksi 2,16 kg painolla 190°C :ssa on 7 g/10 minuuttia ja molekyylipainojakauman leveys, M_w/M_n , 4,3.

Esimerkki 7

Kantaja-aineena (A) käytetään magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka koostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että $D_m/D_n = 2,5$ ja $D_m = 20 \mu\text{m}$;

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.

Katalysaattorin valmistus

Se on samanlainen kuin esimerkissä 2. Saadun katalysaattorin (B) analyysi antaa tulokseksi kokonaistitaanin 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 ruskata jauhetta, joka koostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 2,5$ ja $D_m = 20 \mu\text{m}$; katalysaattorihiuksien pinta on yhtä sileä kuin alkuperäisen kantajan.

Esipolymerointi (ensimmäinen vaihe)

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Saadaan 815 g kuivaa esipolymeerijauhetta (C), jonka painokeskimääräinen läpimitta on $24 \mu\text{m}$ ja hiukkaskoon jakauma kapea.

Esipolymerointi (toinen vaihe)

15 cm:n läpimittaiseen leijukerrosreaktioastiaan, jossa nousevan kaasun nopeus on 10 cm/s ja osittaispaineet: typpi 1,8 MPa, happi 0,1 MPa, ja etyleeni 0,1 MPa, lisätään joka 5. minuutti 2,2 g jauhetta (C) ja jatkuvasti 28,4 g/h TnOA kerroksen alapuoliskoon, jonka lämpötila pidetään 70°C :ssa. Esipolymeerijauheen (D), joka saadaan poistamalla 4 kg/h, titaanipitoisuus 0,5 tunnin reaktioastiassa oloaikaa kohti on 190 miljoonasosaa, painokeskimääräinen läpimitta $150 \mu\text{m}$ ja näennäinen kiintotiheys $0,44 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Etyleenin polymerointi

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Tällöin saadaan polyetyleeniä, jonka titaanipitoisuus on 4 miljoonasosaa, painokeskimääräinen läpimitta on $550 \mu\text{m}$, hiukkaskoon jakauma erittäin kapea ja näennäinen kiintotiheys $0,53 \text{ g}/\text{cm}^3$; lisäksi sen sulaindeksi on 2,16 kg painolla 190°C :ssa on 8 g/10 minuut-

tia ja molekyylipainojen jakauman leveys, Mw/Mn, 4,1.

Esimerkki 8

Käytetään esimerkissä 4 valmistettua kantajaa (A).

Katalysaattorin valmistus

3000 ml:aan kantajan (A) suspensiota, joka sisältää 1450 millimoolia $MgCl_2$, lisätään sekoittaen 8,2 ml di-isoamyylietteriä ja 270 ml 1,2-moolista n-heksaaniin liuotettua dietyylialumiinikloridia. Reaktioväliaine kuumennetaan $30^{\circ}C$:een ja siihen lisätään vähitellen 2 tunnin kuluessa 650 ml 0,6-moolista n-heksaaniin liuotettua titaanitetrakloridia. Kun tämä lisäys on suoritettu, väliaine kuumennetaan $80^{\circ}C$:een ja pidetään tässä lämpötilassa 2 tunnin ajan sekoittaen samalla. Saatu katalysaattori pestään sitten viisi kertaa n-heksaanilla, jolloin saadaan käyttövalmis kiinteä katalysaattori (B).

Katalysaattorin (B) analyysi osoittaa, että se sisältää kokonaisuutenaan gramma-atomia kohti: 0,97 gramma-atomia kolmiarvoista titaania, 0,03 gramma-atomia neliarvoista titaania, 3,7 gramma-atomia magnesiumia, 11,2 gramma-atomia klooria, 0,33 gramma-atomia alumiinia ja 0,01 moolia di-isoamyylietteriä.

Näin määritetty katalysaattori on väriltään ruskeata jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että yli 90 painoprosentilla hiukkasista keskiläpimitta on 21-25 μm , Dm:n ollessa 23 μm .

Esipolymerointi suspensiona

Ruostumatonta terästä olevaan 5 litran reaktioastiaan pannaan 3000 ml n-heksaania, joka kuumennetaan $70^{\circ}C$:een sekoittaen (750 kierrosta minuutissa), 19 ml liuosta, jossa on 1,14 moolia tri-n-oktyylialumiinia litrassa n-heksaania, 16,7 ml n-heksaaniin suspendoitua katalysaattoria (B), joka suspensio sisältää 0,13 gramma-atomia titaania litrassa n-heksaania ja 1500 ml happea, normaaleissa olosuhteissa mitattuna. Sitten lisätään etyleeniä 180 g/h 3 tunnin ajan ja lisätään 1500 ml happea, normaaleissa olosuhteissa mitattuna, puolentoista tunnin reaktio-

ajan jälkeen. Saatu esipolymeraatti kuivataan 70°C:ssa typpi-ilmakehässä, talteenotetun määrän ollessa 530 g. Esipolymeraattijauheen hiukkaskoon jakauma on kapea ja sen painokeskimääräinen läpimitta 180 μm . Sen näennäinen kiintotiheys on 0,36 g/cm³.

Etyleenin polymerointi

Se tapahtuu samalla tavoin kuin esimerkissä 2, paitsi että käytetään esimerkissä 8 valmistettua esipolymeraattia ja että vedyn ja etyleenin paineet ovat 0,6 MPa ja vastaavasti 1,4 MPa. Esipolymeraatti syötetään leijukerrokseen 0,470 kg/h ja tuotos on 30 kg/h polyetyyleeniä. Saadun polymeerin painokeskimääräinen läpimitta on 700 μm , näennäinen kiintotiheys 0,44 g/cm³, sulaindeksi 5 kg painolla 190°C:ssa on 1 g/10 minuuttia ja molekyylipainon jakauman leveys, Mw/Mn, on 10. Sen titaanipitoisuus on 3 miljoonasosaa.

Esimerkki 9

Käytetään esimerkissä 4 valmistettua katalysaattoria (B) ja etyleenin polymerointi suoritetaan seuraavissa olosuhteissa:

5 litran ruostumatonta terästä olevaan reaktioastiaan, joka on varustettu sekoituslaitteella, pannaan typpi-ilmakehässä huoneen lämpötilassa (20°C) 2 litraa n-heksaania, joka kuumennetaan 80°C:een, ja sitten 4 millimoolia tri-n-oktyylialumiinia ja esimerkissä 4 valmistettua katalysaattoria (B) sellainen määrä, että se sisältää 0,16 grammamilliatomia titaania.

Sitten reaktioastia suljetaan ja siihen lisätään vetyä, kunnes paine on 0,10 MPa, ja etyleeniä 160 g/h 3 tunnin ajan.

Jäähdytyksen ja n-heksaanin haihduttamisen jälkeen saadaan noin 480 g polyetyleenijauhetta, jonka titaanipitoisuus on 16 miljoonasosaa, painokeskimääräinen läpimitta 400 μm , hiukkaskoon jakauma kapea ja näennäinen kiintotiheys 0,40 g/cm³.

Patenttivaatimukset

1. Katalysaattorit, joita käytetään etyleenin polyme-
rointiin ja kopolymerointiin, t u n n e t u t siitä, että ne
käsittävät kantajan, joka sisältää pääasiallisesti magnesium-
kloridia ja mahdollisesti alumiinikloridia ja esiintyy sferoidi-
sina hiukkasina, joiden painokeskimääräinen läpimitta on 10-
100 μm ja hiukkaskoon jakauma sellainen, että painokeskimääräi-
sen läpimitan, D_m , suhde lukukeskimääräiseen läpimitaan, D_n ,
on pienempi tai yhtä suuri kuin 3, jolle kantajalle saostetaan jotakin
alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV, V ja VI kuu-
luvan siirtymämetallin yhdistettä, joka on tunnettu katalyytti-
sistä ominaisuuksistaan etyleenin polymeroinnissa ja kopolymeroin-
nissa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalysaattorit, t u n n e -
t u t siitä, että kantajan hiukkaskoon jakauma on sellainen,
että painokeskimääräisen läpimitan suhde lukukeskimääräiseen lä-
pimitaan, D_m/D_n , on 1,1-2,5.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalysaattorit, t u n n e -
t u t siitä, että kantajan hiukkaskoon jakauma on sellainen,
että suhde D_m/D_n on 1,1-1,5.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalysaattorit, t u n n e -
t u t siitä, että kantajan hiukkaskoon jakauma on sellainen,
että yli 90 painoprosentilla saman erän hiukkasista keskiläpi-
mitta sisältyy haarukkaan $D_m \pm 10 \%$.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalysaattorit, t u n n e -
t u t siitä, että kantaja sisältää aineita, joissa on vähin-
tään yksi Mg-C-sidos, ja jotakin elektroneja luovuttavaa yh-
distettä ja että sen tiheys on 1,6-2,2.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalysaattorit, t u n n e -
t u t siitä, että kantajan ominaispinta-ala on 20-60 m^2/g (BET)
ja sen pinta on mieluiten sileä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalysaattorit, t u n n e t t u t siitä, että jotakin titaaniyhdistettä on saostettu kantajalle.
8. Menetelmä patenttivaatimuksen 7 mukaisten katalysaattorien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että:
- saostaminen suoritetaan pelkistämällä jotakin kaavan $Ti(OR_7)_{4-n}X_n$ mukaista titaaniyhdistettä sen korkeimmassa valenssissa, jossa kaavassa R_7 on alkyyliryhmä, joka sisältää 2-6 hiiliatomia, X on kloori- tai bromiatomi ja n on jokin kokonais- tai osittaisluku $1 \leq n \leq 4$, jollakin pelkistimellä, joka on kaavan R_8MgR_9 mukainen magnesium-orgaaninen yhdiste, jossa kaavassa R_8 ja R_9 ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyliryhmiä, jotka sisältävät 2-12 hiiliatomia, kaavan $Zn(R_{10})_{(2-y)}X_y$ mukaisista sinkki-orgaanisista yhdisteistä, jossa kaavassa R_{10} on jokin alkyyliryhmä, joka sisältää 2-12 hiiliatomia, X on kloori tai bromi ja y on jokin 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 jonkin elektroneja luovuttavan yhdisteen läsnäollessa, joka on orgaaninen yhdiste, joka sisältää ainakin yhden happi-, rikki-, typpi- ja/tai fosforiatomin, tai ilman sitä;
 - eri yhdisteiden (kantajan, titaaniyhdisteen, magnesium-orgaanisen tai sinkki-orgaanisen tai alumiini-orgaanisen yhdisteen, elektroneja luovuttavan yhdisteen) suhteelliset määrät ovat moolisuhteina ilmaistuna;
 - kantaja/titaaniyhdiste on 1-50, ja mieluiten 2,5-10;
 - magnesium-orgaaninen tai sinkki-orgaaninen tai alumiini-orgaaninen yhdiste/titaaniyhdiste on pienempi kuin 3 ja mieluiten 0,1-1,5;
 - elektroneja luovuttava yhdiste/titaaniyhdiste on 0-5, mieluiten 0,1-1,5.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä katalyysaattorien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu pelkistysreaktio suoritetaan joko jonkin kaavan $R_{12}OR_{13}$ mukaisen alifaattisen eetterioksidin läsnäollessa, jossa R_{12} ja R_{13} ovat samanlaisia tai erilaisia ja valitut alkyyli-ryhmästä, jossa on 1-12 hiiliatomia, tai ilman sitä.

10. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisten katalyysaattorien käyttämiseksi, t u n n e t t u siitä, että etyleenin polymerointi tai kopolymerointi suoritetaan käyttämällä näitä katalyysaattoreita jonkin alumiini-orgaanisen yhdisteen tai halogenoidun alumiini-orgaanisen yhdisteen ollessa läsnä sivukatalyysaattorina.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen mainittua polymerointia tai kopolymerointia katalyysaattori saatetaan etyleenin esipolymerointiin tai esikopolymerointiin, jolloin jokainen katalyysaattorihiukkanen sisältää 0,1-500 g polymeeria jokaista sisältämäänsä titaani-gramma-milliatomia kohti.

Patentkrav

1. Katalysatorer avsedda för polymerisation och kopolymerisation av etylen, **kännetecknade** av, att de innefattar en bärare innehållande huvudsakligen magnesiumklorid och eventuellt aluminiumklorid och föreliggande i form av sfäroidiska partiklar med en viktbaserad genomsnittsdiameter av 10-100 μ m och en sådan partikelstorleksfördelning, att förhållandet mellan den viktbaserade genomsnittsdiametern, D_m , och den antalsbaserade genomsnittsdiametern, D_n , är mindre än eller lika med 3 och på vilket bärarmaterial är utfälld en förening av en till grupperna IV, V och VI i grundämnenas periodiska system hörande övergångsmetall, som är känd för sina katalytiska egenskaper vid polymerisation och kopolymerisation av etylen.
2. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bärarens partikelstorleksfördelning är sådan, att förhållandet mellan den viktbaserade genomsnittsdiametern och den antalsbaserade genomsnittsdiametern, D_m/D_n , är 1,1-2,5.
3. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bärarens partikelstorleksfördelning är sådan, att förhållandet D_m/D_n , är 1,1-1,5.
4. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bärarens partikelstorleksfördelning är sådan, att över 90 vikt-% av partiklarna i samma parti inom intervallet $D_m \pm 10$ %.
5. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bärarens innehåller ämnen med åtminstone en Mg-C-bindning och en elektronavgivande förening och att dess täthet är 1,6-2,2.

6. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bärarens specifika yta är 20-60 m²/g (BET) och att des yta företrädesvis är slät.

7. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att en titanförening är utfälld på bäraren.

8. Förfarande för framställning av katalysatorer enligt patentkravet 7, **kännetecknat** av, att:

- utfällningen genomförs genom reduktion av en i sin högsta valens befintlig titanförening enligt formeln

$Ti(OR_7)_{4-n}X_n$, där R_7 betecknar en alkylgrupp med 2-6 kolatomer, X betecknar en klor- eller bromatom och n är ett hel- eller deltal $1 \leq n \leq 4$, med ett reduktionsmedel, som

valts bland magnesium-organiska föreningar med formeln

R_8MgR_9 , där R_8 och R_9 är lika eller olika alkylgrupper med 2-12 kolatomer, zink-organiska föreningar enligt formeln

$Zn(R_{10})_{2-y}X_y$, där R_{10} betecknar en alkylgrupp med 2-12 kolatomer, X betecknar klor eller brom och y är ett hel- eller decimaltal $0 \leq y \leq 1$, och aluminium-organiska föreningar enligt formeln

$Al(R_{11})_{3-x}X_x$, där R_{11} betecknar en alkylgrupp med 2-12 kolatomer, X betecknar klor eller brom och x är ett hel- eller decimaltal $0 \leq x \leq 2$;

- nämnda reduktionreaktion utförs i närvaro av en elektronavgivande förening, som valts bland organiska föreningar innehållande åtminstone en syre-, svavel-, kväve- och/eller fosforatom, eller utan denna;

- de relativa mängderna av de olika föreningarna (bäraren, titanföreningen, den magnesium-organiska, zink-organiska eller aluminium-organiska föreningen, den elektronavgivande föreningen) är som molförhållande uttryckta följande;

- bäraren/titanföreningen är 1-50, företrädesvis 2,5-10;

- den magnesium-organiska, zink-organiska eller aluminium-organiska föreningen/titanföreningen är mindre än 3 och företrädesvis 0,1-1,5;

- den elektronavgivande föreningen/titanföreningen är 0-5, företrädesvis 0,1-1,5.

9. Förfarande för framställning av katalysatorer enligt patentkravet 8, **kännetecknat** av, att nämnda reduktionsreaktion genomförs i närvaro av en alifatisk eteroxid enligt formeln $R_{12}OR_{13}$, där R_{12} och R_{13} är lika eller olika alkylgrupper med 1-12 kolatomer, eller utan denna.

10. Förfarande för användning av katalysatorer enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av, att polymerisationen eller kopolymerisationen av etylen utförs genom att använda dessa katalysatorer tillsammans med en som kokatalysator värkande aluminium-organisk förening eller halogenerad aluminium-organisk förening.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, **kännetecknat** av, att en förpolymerisation eller förkopolymerisation av etylen genomförs i närvaro av katalysatorn före nämnda polymerisation eller kopolymerisation, varvid varje enskilda katalysatorpartikel innehåller 0,1-500 g polymer per i katalysator ingående gram-milliatom titan.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: EP 19330 (C 08 F 10/00).
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 3 003 327
(C 08 F 10/00).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 250 288 (C 08 F 4/66),
4 252 670 (C 08 F 4/64), 4 314 912 (C 08 F 4/64), 4 329 253 (C 08 F 4/64).