



## SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 62672  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT**

Patentti myönnetty 10 02 1983

(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> C 08 F 10/06, 4/64, 4/02

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	762643
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	15.09.76
(23) Alkuperäisyys — Giftighetsdag	15.09.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	22.05.77
(44) Nähtävölkäkalponon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.10.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	21.11.75
Italia-Italien (IT) 29525 A/75	

- (71) Montedison S.p.A., 31 Foro Buonaparte, Milano, Italia-Italien(IT),  
Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Kasumigaseki Bldg, 2-5 Kasumi-  
gaseki, 3-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japani-Japan(JP)
- (72) Luciano Luciani, Ferrara, Pier Camillo Barbe, Ferrara, Italia-Italien(IT)  
Norio Kashiwa, Yamaguchi-ken, Akinori Toyota, Yamaguchi-ken, Japani-  
Japan(JP)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Katalysaattori vähintään 3 hiiliatomia sisältävien  $\alpha$ -olefiinien ja  
niiden eteenin seosten polymerointia varten - Katalysator för polyme-  
risation av  $\alpha$ -olefiner innehållande minst 3 kolatomer och blandningar  
av dessa med eten

Keksinnön kohteena on katalysaattori vähintään 3 hiiliatomia sisältävien  
 $\alpha$ -olefiinien ja niiden ja eteenin seosten polymerointia varten.

Suuren aktiivisuutensa ja stereospesifisyytensä ansiosta alfa-olefiinien  
polymeroinnissa keksinnön mukaiset katalysaattorit ovat erityisen sopivia alfa-  
olefiinien kiteisten polymeerien valmistamiseen ja alfa-olefiinien kiteisten se-  
kapolymeerien valmistamiseen eteenin kanssa.

Tarkemmin sanottuna keksinnön kohteena on katalysaattorit, jotka pysty-  
vät stereospesifisesti polymeroimaan propeenia ja sen seoksia eteenin kanssa.

Esimerkkejä katalysaattoreista, joilla on suuri aktiivisuus- ja stereo-  
spesifisyys alfa-olefiinien ja propeenin polymeroinnissa, on erityisesti kuvat-  
tu GB-patentissa 1 387 890, joka vastaa FI-patenttia 54488 ja DE-hakemusjul-  
kaisussa 2 504 936.

GB-patentissa n:o 1 387 890 kuvattuja katalysaattoreita valmistetaan  
yleensä saattamalla Al-trialkyli-yhdiste, joka on osittain kompleksoitunut  
elektronin luovuttavan yhdisteen kanssa, reagoimaan tuotteen kanssa, joka on  
saatu hienoksi jauhamalla Mg-dihalogeenidi sekoitettuna elektronin luovuttavan

yhdisteen kanssa sekä halogenoidun Ti-yhdisteen kanssa. Näiden katalysaattorien aktiivisuus, ilmaistuna g polymeeriä/g Ti, on riittävän korkea, kun reaktio suoritetaan nestefaasissa inerttien hiilivetyläimentimien puuttuessa.

Aktiivisuus taas pienenee epätydyttäviin arvoihin, mitä tulee mahdollisuuteen välttää polymeerin puhdistus katalysaattorijätteistä, kun polymerointi suoritetaan inerttien hiilivetyliuottimien läsnäollessa.

Lisäksi näillä katalysaattoreilla saatujen polymeerien isotaktisuuskerroin pienenee huomattavasti, kun polymeroituminen tapahtuu vedyn ollessa läsnä polymeerin molekyyli-painon modifioimisaineena.

DE-hakemusjulkaisun DOS 2 504 036 mukaisia katalysaattoreita valmistetaan saattamalla Al-alkyyli-yhdiste reagoimaan tuotteen kanssa, joka saadaan saattamalla nestemäinen Ti-yhdiste reagoimaan yhdistelmän kanssa, joka on valmistettu jauhamalla hienoksi seos, joka koostuu Mg-dihalogenidista orgaanisen esterin ja orgaanisen Si-yhdisteen kanssa.

Nämä katalysaattorit ovat erittäin stereospesifisiä, kun polymerointi suoritetaan vedyn puuttuessa, sitä vastoin stereospesifisyys taas vähenee merkittävästi, kun vetyä käytetään modifioimaan molekyyli-painoa.

Jos yritetään parantaa katalysaattorien stereospesifisyyttä lisäämällä elektronin luovuttava yhdiste Al-alkyyli-yhdisteeseen, jota käytetään ko-katalysaattorina, paranee polymeerin isotaktisuuskerroin, mutta katalyyttinen aktiivisuus alenee huomattavasti.

JA-hakemusjulkaisussa 126590/75 kuvataan polymeroimiskatalysaattoria, joka on saatu Al-alkyyli-yhdisteestä (Al-trietyylistä) sekä katalysaattori-komponentista, joka on valmistettu jauhamalla  $MgCl_2$ :n seoksia orgaanisen esterin kanssa ja saattamalla jauhettu tuote senjälkeen reagoimaan  $TiCl_4$ :n kanssa.

Tässä hakemusjulkaisussa kuvatuilla katalysaattoreilla on suuri aktiivisuus ja stereospesifisyys propeenin polymeroinnissa, joka suoritetaan vedyn puuttuessa molekyyli-painon modifioimisaineena.

Jos polymeroiminen suoritetaan vedyn läsnäollessa, pienenee isotaktisuuskerroin voimakkaasti.

Nyt on yllättäen havaittu, että on mahdollista syntetisoida katalysaattoreja, jotka ovat käyttökelpoisia alfa-olefiinien ja näiden seosten polymeroimiseksi eteenin kanssa, jolloin näille katalysaattoreilla on ominaista suuri stereospesifisyys myös, kun polymerointi suoritetaan vedyn läsnäollessa, ja ne pysyvät antamaan suuria polymeerisaantoja, jopa silloinkin, kun polymerointi suoritetaan inertin hiilivetyläimentimen läsnäollessa.

Keksinnölle on tunnusomaista, että katalysaattori käsittää tuotteen, joka on saatu saattamalla seuraavat lähtökäsitteet kosketukseen toistensa kanssa:

- a) Al-yhdiste, jossa ei ole suoraan Al-atomiin sitoutuneita halogeeniatomeja;
- b) elektroneja luovuttava yhdiste, joka voi muodostaa komplekseja Al-tri-alkyyliin kanssa ja joka on alifaattinen tai aromaattinen karboksyylihappon esteri tai amidi, tai dialkyylieetteri, jolloin elektroneja luovuttavan yhdisteen määrä on sellainen, että 15-100 % Al-yhdisteestä liittyy elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen;
- c) kiinteä komponentti, joka ainakin pinnalla käsittää Mg-dihalogenidien reaktiotuotteen halogenoidun tetravalenttisen Ti-yhdisteen ja sellaisen elektroneja luovuttavan yhdisteen kanssa, joka voi muodostaa komplekseja Mg-halogenidien kanssa ja joka on alkyyli- tai aryylieetteri tai orgaanisen karboksyylihappon esteri, jolloin elektroneja luovuttava yhdiste/Ti-moolisuhde tuotteessa on suurempi kuin 0,2 ja suhde halogeeni/Ti (atomeja) on suurempi kuin 4; ja että vähintään 80 paino-% tuotteen sisältämistä tetravalenttisista Ti-yhdisteistä on liukenematon kiehuvaan n-heptaaniin ja vähintään 50 paino-% n-heptaaniin liukenemattomista Ti-yhdisteistä on liukenematon myös  $TiCl_4$ :ään  $80^{\circ}C$ :ssa, jolloin  $TiCl_4$ :ään  $80^{\circ}C$ :ssa liukenemattoman tuotteen sekä komponentin c) pinta-ala on suurempi kuin  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  ja komponentin c) röntgendiffraktiospektri osoittaa halogeenin, jonka maksimi-intensiteetti on siirtynyt Mg-dihalogenidien röntgendiffraktiospektrissä olevan maksimi-intensiteettiviivan tasovälin d suhteen.

Keksinnön mukaisia katalysaattoreita valmistetaan edullisesti saattamalla komponentti c) kosketukseen tuotteen kanssa, joka on saatu esisekoittamalla aikana, joka on yleensä lyhyempi kuin 1 tunti, komponentti a) komponentin b) kanssa.

Suurteho-katalysaattoreita saadaan myös sekoittamalla komponentit samanaikaisesti tai saattamalla komponentti c) ensin kosketukseen komponentin a) kanssa ja sitten komponentin b) kanssa ja päinvastoin. Elektroneja luovuttavan yhdisteen käytetty määrä komponenttia b) on edullisesti sellainen, että moolisuhde elektroneja luovuttavan yhdisteen elektroneja luovuttavien ryhmien, jotka saatelevat reagoimaan Al-organometalli-yhdisteen kanssa, ja Al-yhdisteen kokonaismäärän välillä on edullisesti 0,2 - 0,4. Tämä tarkoittaa, että 20-40 % Al-organometalliyhdisteestä yhdistyy elektroneja luovuttavan yhdisteen kanssa.

Mitä tahansa elektroneja luovuttavaa yhdistettä (tai Lewis-emästä), joka pystyy antamaan komplekseja Al-organometalliyhdisteen kanssa, jota on käytetty komponenttina a) tai saamaan aikaan substituimisreaktion tällaisen yhdisteen kanssa kuten esimerkiksi seuraavassa reaktioyhtälössä.

$2 \text{AlR}_3 + \text{RNH}_2 \longrightarrow \text{R}_2\text{Al-N-AlR}_2 + 2 \text{RH}$ , voidaan käyttää komponenttina b),

R

Joitakin esimerkkejä elektronin luovuttavista yhdisteistä, joita voidaan käyttää komponenttina b), ovat amidit, eetterit sekä orgaanisten happojen amidit.

Sopivia orgaanisia happoja ovat aromaattiset hapot, kuten esimerkiksi bentsoehappo ja p-oksibentsoehappo.

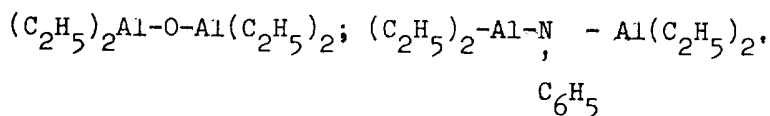
Joitakin esimerkkejä spesifisistä yhdisteistä ovat dietyylieetteri, di-n-butyylieetteri.

Kaikkein mielenkintoisimmat tulokset, mitä tulee katalyyttien sekä aktiivisuuteen että stereospesifisyyteen, on saatu orgaanisten ja epäorgaanisten happea sisältävien happojen estereillä, sekä eettereillä, kuten di-n-butyylieetterillä. Erityisen sopivia estereitä ovat esimerkiksi aromaattisten happojen, kuten bentsoe-, p-metoksi- tai -etoksibentsoe- ja p-toluhappojen alkyyliasterit, kuten esimerkiksi etyylibentsoaatti, etyyli-p-metoksibentsoaatti, metyyli-p-toluuaatti ja etyyli-p-butoksibentsoaatti,

Lisäesimerkkejä käyttökelpoisista estereitä ovat: dietylikarbonaatti, trietyliboraatti, etyyli-pivalaatti, etyyli-naftoaatti, etyyli-o-klooribentsoaatti, etyyliasetaatti, dimetyylimaleaatti, alkyyli- tai aryylisilikaatit ja metyylietakrylaatti.

Komponentteina a) käytettävät Al-organometalliyhdisteet ovat edullisesti Al-trialkyyli-yhdisteitä, kuten esimerkiksi Al-trietyyli, Al-tripropyyli, Al-tri-isobutyyli.

On mahdollista käyttää myös Al-organometalliyhdisteitä, jotka sisältävät kaksi tai useampia Al-atomeja sidottuina O- tai N-atomien välityksellä. Niitä saadaan yleensä saattamalla Al-trialkyyli-yhdiste reagoimaan veden, ammoniakkin tai primäärin aminin kanssa tunnettujen menetelmien mukaisesti,



GB-patentissa 1 513 480 kuvatut Al-organometalliyhdisteet muodostavat lisäesimerkkejä käyttökelpoisista yhdisteistä.

Muita käyttökelpoisia yhdisteitä ovat esimerkiksi alumiinidialkyylin hydridit, alumiinialkyylin alkoksidit, kuten:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ,  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$  ja Al-alkyylin seskvialkoksidit, kuten seskvietoksi-alumiinietyyli ja seskvibutoksi-alumiinibutyli.

Elektronin luovuttava yhdiste, joka on yhdistetyssä muodossa läsnä komponentissa c) voi olla sama yhdiste, jota käytettiin komponenttina b) tai eri yhdiste.

Tässäkin tapauksessa voidaan käyttää mitä tahansa elektronin luovuttavaa yhdistettä, joka pystyy muodostamaan komplekseja Mg-halogenidien kanssa, komponentin c) valmistamiseksi.

Esimerkkejä estereistä ovat ne, jotka osoitettiin käyttökelpoisiksi katalyyttin komponenttina b).

Tämän keksinnön mukainen komponentti c) sisältää reaktiotuotteen ainakin pinnallaan halogenoidun Mg-yhdisteen, joka on Mg-dikloridi tai -dibromidi, neliarvoisen Ti:n halogenoidun yhdisteen, erityisesti  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ , Ti-halogeeni-alkoholaatin ja elektronin luovuttavan yhdisteen kanssa, joka on esteri, erityisesti aromaattisen hapon, kuten bentsoehapon esteri. Tämän komponentin luonne ja koostumus määritellään tarkemmin seuraavien parametrein.

Mg/ti suhde on 3-40, edullisesti 10-30; halogeniatomien suhde Ti:hin on 10-90 edullisesti 20-80 ja elektronin luovuttavan yhdisteen moolisuhde Ti:hin on suurempi kuin 0,2 ja erityisesti se on 0,4 - 3 ja vielä edullisemmin 1,2-3.

Ainakin 80 paino-% ja edullisesti 90 paino-% komponentin c) sisältämistä Ti-yhdisteistä ovat liukenemattomia kiehuvaan n-heptaaniin, kun taas yli 50 paino-%, erityisesti yli 70 paino-% Ti-yhdisteistä, jotka ovat liukenemattomia kiehuvaan heptaaniin, ovat liukenemattomia Ti-tetrakloridiin  $80^{\circ}C$ :ssa.

Komponentin c) pinta-ala sekä myös  $80^{\circ}C$ :ssa Ti-tetrakloridiin liukenemattoman tuotteen pinta-ala on yleensä suurempi kuin  $100 m^2/g$  ja on erityisesti 100-200  $m^2/g$ .

Komponenteille c), jotka ovat erityisen sopivia erittäin aktiivisten katalysaattorien valmistamiseksi, ja joilla on samanaikaisesti suuri stereospesifisyys, on lisäksi ominaista, että normaalityyppisen Mg-kloridin ja -bromidin spektrissä kaikkein voimakkaimmin näkyvällä viivalla, kuten on määritelty standardeilla ASTM 3-0854 kloridille ja vastaavasti bromidille 15-836, on alentunut suhteellinen intensiteetti ja se esiintyy epäsymmetrisesti levinneenä, muodostaen siten kehän, jonka voimakkuushuippu on siirtynyt maksimi-intensiteettiviivan tasovälin  $d$  suhteen, tai kirjolle on ominaista, että tätä maksimi-intensiteettiviivaa ei enää esiinny ja sen tilalle ilmestyy kehä, jonka intensiteettihiippu on siirtynyt tämän viivan etäisyyden  $d$  suhteen.

Mitä  $MgCl_2$ :iin tulee, on kehän intensiteettihiippu  $d = 2,44 - 2,97 \text{ \AA}$ .

Yleisesti komponentin c) koostumuksen voidaan esittää käsittävän 70-80 paino-% Mg-kloridia tai -dibromidia, erotuksen 100:aan käsittäessä Ti-yhdisteen

ja elektronin luovuttavan yhdisteen.

Komponentti c) voi kuitenkin edellä mainittujen komponenttien ohella sisältää myös inerttejä kiinteitä täyteaineita määriä, jotka voivat nousta 80 %:iin asti ja ylikin suhteessa komponentin c) painoon,

Esimerkkejä tällaisista aineista ovat:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  jne.

Erityisesti on huomattu, että jos komponentti c) valmistetaan inerttien kiinteiden aineiden läsnäollessa, vähenee pinta-ala yleensä.

Erityisesti on pantu merkille, että kun komponentti c) homogeenisesti sekoitetaan agglomeroivien aineiden, erityisesti  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  jne. kanssa, on saadun tuotteen pinta-alaksi yleensä pienempi kuin  $10\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Näin käsitelystä komponentista c) saadun katalysaattorin tehot ovat kuitenkin vielä hyväksyttäviä, varsinkin mitä polymeerin saantoon tulee.

Valmistettaessa komponenttia c) on mahdollista käyttää sen vaikuttavien aineosien kantajina inerttejä aineita  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , joilla on suuri huokoisuus. Tässä tapauksessa Ti- ja Mg-halogenoidut yhdisteet ja elektronin luovuttava yhdiste muodostavat pienemmän osuuden koko määrään nähden, mikä tekee mahdolliseksi saada katalysaattoreja, joissa sellaisten ei-toivottujen aineiden määrä, kuten halogeenien on minimissään.

On pidettävä mielessä, että Mg/Ti-suhde komponentissa c) on yleensä suurempi kuin 1, mutta se on pienempi kuin 1, kun täyteaineina käytetään  $\text{TiO}_2$  ja samankaltaisia Ti-yhdisteitä, jotka eivät reagoi halogenoidun Mg-yhdisteen kanssa.

Komponentti c) voidaan valmistaa monen eri menetelmän mukaisesti.

Eräs yleinen menetelmä käsittää lähtemisen jostakin nimenomaisesta yhdistelmästä tai kantajasta, joka sisältää Mg-halogenidin ja kompleksin tämän Mg-halogenidin ja elektronin luovuttavan yhdisteen välillä, jolloin moolisuhde Mg-elektronin luovuttava yhdiste on suurempi kuin 2 ja edullisesti se on 2-15, sekä tämän yhdistelmän tai kantajan käsittelyn nestemäisellä neliarvoisella Ti-yhdisteellä olosuhteissa, joissa tietty määrä kantajaan kiinnittyneitä Ti-yhdisteitä tarttuu kantajaan, sekä tämän jälkeen kiinteän reaktiotuotteen erottamisen nestefaasista olosuhteissa, joissa käytännöllisesti katsoen Ti-yhdisteitä, jotka liukenevat kiehuvaan n-heptaaniin ja uuttuvat Ti-tetrakloridilla  $80^\circ\text{C}$ :ssa, ei jää tuotteeseen.

Ominainen piirre nestemäisellä Ti-yhdisteellä käsiteltävälle kantajalle on, että se antaa röntgenspektrin, jossa normaalityyppisessä Mg-halogenidispektissä näkyvällä kaikkein voimakkaimmalla viivalla on vähentynyt suhteellinen voimakkuus ja se esiintyy epäsymmetrisesti levinneenä muodostaen siten renkaan, jos-

sa voimakkuushuippu on siirtynyt maksimivoimakkuusviivan suhteen, tai maksimivoimakkuusviivaa ei ole spektrissä ja sen sijaan esiintyy rengas, jonka voimakkuushuippu on siirtynyt maksimivoimakkuusviivan etäisyyden  $d$  suhteen.

Tätä kantajaa, joka on lähtötuote komponentin c) valmistusta varten, voidaan saada eri tavoin, Muuan edullinen tapa käsittää Mg-halogenidin, erityisesti dikloridin ja dibromidin seosten jauhamisen elektronin luovuttavan yhdisteen kanssa, jolloin valinnaisesti Ti-yhdisteen ja/tai inertin ko-kantajan ja/tai sellaisten aineiden läsnäollessa, jotka ottavat osaa jauhamisen edistämiseen, kuten silikoniöljyjen läsnäollessa, kunnes edellä kuvatut renkaat, joilla voimakkuushuippu on siirtynyt maksimivoimakkuusviivan suhteen, ilmestyvät jauhetun tuotteen röntgenspektriin.

Jauhettua tuotetta käsitellään sitten nestemäisellä halogenoidulla Ti-yhdisteellä, erityisesti  $TiCl_4$ :llä sellaisessa lämpötilassa (yleensä huoneen lämpötilan ja  $200^\circ C$ :een välillä) sekä sellaisen ajan, että sopiva määrä Ti-yhdistettä kiinnittyy.

Reaktion kiinteä tuote erotetaan sitten nestemäisestä faasista, esimerkiksi suodattamalla, sedimentoimalla jne. sellaisissa lämpötilaolosuhteissa ja/tai sellaisessa laimennoksessa nestemäisen Ti-yhdisteen kanssa, että kiinteässä tuotteessa uuttamisen jälkeen ensin kiehuvalle n-heptaanilla ja sitten  $TiCl_4$ :lla  $80^\circ C$ :ssa, ei uuttuvien Ti-yhdisteiden määriä, jotka ylittävät 20 paino-% ja vastaavasti 50 paino-%, ole enää läsnä.

Muita menetelmiä kantajan valmistamiseksi, joka sopii komponentin c) valmistukseen, ovat ne, joissa saatetaan inertissä hiilivetyliuotuksessa vedetön Mg-halogenidi reagoimaan orgaanisen yhdisteen kanssa, joka sisältää aktiivista vetyä, orgaanisen esterin läsnäollessa sekä senjälkeen käsitellään reaktiotuotetta Al-organometalliyhdisteellä.

On myös mahdollista kääntää reaktiojärjestystä, ts. käsitellä Mg-halogenidin ja aktiivisen vetyä sisältävän yhdisteen välistä kompleksia organometalliyhdisteellä ja saattaa saatu tuote reagoimaan orgaanisen esterin kanssa.

Valmistusmenetelmiä on kuvattu GB-patentissa 1 502 886.

Näin saatu tuote pestään inertillä hiilivetyliuotimella vapaan organometalliyhdisteen kaikkien jälkien poistamiseksi ja saatetaan sitten reagoimaan nestemäisen Ti-yhdisteen, erityisesti  $TiCl_4$ :n kanssa lämpötilassa  $20-200^\circ C$  ja kiinteä reaktiotuote erotetaan nestefaasista sellaisissa suodatus tai sedimentoimisolosuhteissa, että kiinteään komponenttiin ei jää mitään Ti-yhdistettä, jotka uuttuvat n-heptaanilla ja Ti-tetrakloridilla  $80^\circ C$ :ssa.

GB-patentissa 1 505 315 on kuvattu eräs menetelmä sopivan kantajan valmistamiseksi komponentin c) valmistusta varten. Tässäkin tapauksessa kantaja saatetaan reagoimaan nestemäisen Ti-yhdisteen kanssa ja reaktiotuote erotetaan nestefaasista sellaisissa olosuhteissa, että kiinteään tuotteeseen ei jää mitään sellaisia Ti-yhdisteitä, jotka liukenevat kiehuvaan heptaaniin ja Ti-tetrakloridiin 80°C:ssa.

Edellä mainittujen valmistusmenetelmien mukaisesti, kun käytetään Mg-halogenidia, on tämä edullisesti niin vedetön kuin mahdollista ( $H_2O$ -pitoisuus pienempi kuin 1 paino-%), erityisesti, kun katalysaattorikomponentti valmistetaan jauhamalla.

On kuitenkin mahdollista käyttää lähtöyhdisteinä komponentin c) valmistusta varten hydratoitua Mg-halogenidia, joka sisältää yleensä 0,1-6 moolia  $H_2O$  moolia kohti halogenidia. Lisäksi on mahdollista käyttää happea sisältäviä Mg-yhdisteitä, kuten  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Mg(OH)Cl$ , Mg-karbonaattia, orgaanisten happojen Mg-suoloja, Mg-silikaattia, Mg-aluminaatteja, Mg-alkoholaatteja sekä näiden halogenoituja johdannaisia. Mg-organometalli-yhdisteitä, jotka sisältävät ainakin Mg-C-sidoksen, voidaan myös käyttää. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat Grignard-reagenssit sekä yhdisteet  $MgR_2$ , joissa R on alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyliiradikaali, joka sisältää hiiliatomeja 20 asti. Kaikissa näissä tapauksissa Mg-yhdiste saatetaan reagoimaan Ti-tetrakloridin kanssa ylimäärin, edullisesti tetrakloridin kiehumapisteessä, ja erottamalla kiinteä tuote kuumassa, edullisesti  $TiCl_4$ :n kiehumapisteessä.

Saatua kiinteää tuotetta käsitellään suspensiossa inertissä hiilivedyissä orgaanisella eetterillä, erityisesti aromaattisen karboksyylihapon esterillä määrissä 1-20 moolia g-atomia kohti kantajan sisältämää Ti-, lämpötiloissa huoneen lämpötilasta 200°C:een.

Tällä tavalla käsitelty kiinteä tuote erotetaan tarkasti reagoimattomasta esteristä ja saatetaan sitten reagoimaan nestemäisen halogenoidun Ti-yhdisteen kanssa ja erotetaan reaktion nestefaasista edellä muita valmistuksia varten määritellyissä olosuhteissa.

Kaikissa näissä valmistusmenetelmissä on oleellisen tärkeätä, että ainakin 80 paino-% komponentin c) sisältämistä Ti-yhdisteistä ovat liukenemattomia kiehuvaan n-heptaaniin ja että vähemmän kuin 50 % Ti-yhdisteistä, jotka ovat liukenemattomia kiehuvaan heptaaniin, ovat uuttuvia Ti-tetrakloridilla 50°C:ssa. Itse asiassa liukoisten Ti-yhdisteiden läsnäolo on haitaksi katalysaattorin sekä aktiivisuudelle, että stereospesifisyydelle, erityisesti, kun polymerointi suoritetaan vedyn läsnäollessa,



Tämän keksinnön mukaisia katalysaattoreja käytetään edullisesti polymeroitaessa alfa-olefiineja, joissa on ainakin 3 hiiliatomia ja erityisesti valmistettaessa propeenin kiteisiä polymeerejä ja sekapolymeerejä.

Polymerointi suoritetaan tavanomaisten menetelmien mukaisesti nestefaasisissa, jolloin läsnä on inerttiä hiilivetyläimennintä, kuten heksaania, heptaaania, sykloheksaania jne. tai kaasufaasisissa, tai ilman laimennintä.

Polymeroimislämpötila on yleensä 0-150°C, edullisesti 40-90°C; ja toiminta tapahtuu ilmakehän paineessa tai korkeammassa paineessa.

Kun on valmistettava propeenin kiteisiä sekapolymeerejä, on edullista polymeroida propeenia kunnes saadaan homopolymeerimäärä, joka on 60-90 % kokonaisyhdistelmästä ja saattaa tätä vaihetta seuraamaan yksi tai useampia propeenieteeniseosten tai pelkästään eteenin polymeroimisvaiheita, niin että polymeroidun eteenin pitoisuus voi olla 5-30 %, laskettuna lopullisen yhdistelmän painosta. Myös propeenin ja eteenin seoksia polymeroidaan sekapolymeerin saamiseksi, joka sisältää ainakin 5 paino-% eteeniä.

Seuraavat esimerkit on annettu tämän teollisen keksinnön paremmin kuvaamiseksi.

#### Esimerkit 1-11 sekä vertailuesimerkit 1-2

##### A) Jauhaminen

Vedetöntä  $MgCl_2$  (joka sisälsi vähemmän kuin 1 paino-% vettä), etyylibentsoaattia (EB) sekä, valinnaisesti, jotakin silikonia, jauhettiin yhdessä 2 tärymyllyssä, jotka olivat tyyppiä VIBRATOM ja joita valmistaa firma N.V. TENA 'S, Gravenhage (Hollanti), ja joiden kokonaistilavuus oli 1 ja 6 litraa ja jotka sisälsivät 3 ja 18 kg ruostumattomia, 16 mm:n läpimittaisia teräskuulia.

Jauhaminen suoritettiin käyttäen täyterrointa 135 g/l koko tilavuudesta (tyhjö), lämpötilan myllyn sisällä ollessa noin 40°C ja jauhatusaikojen ollessa erilaiset jokaisessa ajossa, vaihdellen 50:stä 100 tuntiin.

Myllyn täyttäminen jauhettavilla tuotteilla, sitä seuraava jauhaminen ja yhdessä jauhettun tuotteen purkamisen myllystä tapahtuivat typpi-atmosfäärissä.

Esimerkissä 10 jauhaminen suoritettiin pyörivässä myllyssä, jonka vetoisuus oli 1 l ja joka sisälsi 120 ruostumatonta teräskuulaa läpimitaltaan 15,8 mm ja joka pyöri nopeudella 50 r/min.

Seuraava taulukko 1 esittää jokaiselle ajolle tietoja, jotka koskevat jauhettavien tuotteiden tyyppiä ja määrää, jauhatusolosuhteita ja saatujen

tuotteiden ominaisuuksia.

### B) Käsittely $TiCl_4$ :llä

15-40 g:n annos sekajauhattua tuotetta siirrettiin, koko ajan typpi-atmosfäärissä, 500 ml:n reaktoriin, jossa se saatettiin kosketukseen ylimäärin kanssa  $TiCl_4$ . Käsittely  $TiCl_4$ :n kanssa tapahtui lämpötiloissa 80-135°C 2 tunnin aikana, minkä jälkeen ylimääräinen  $TiCl_4$  ja tähän liukoiset tuotteet poistettiin suodattamalla taulukossa 1 määritellyissä lämpötiloissa. Tätä seurasi kaksi tai useampia pesuja kiehuvalle heksaanilla.

Saatu kiinteä tuote kuivatettiin typpi-atmosfäärissä, ja osa siitä analysoitiin Ti:n ja Cl:n pitoisuuden määrittämiseksi.

Tiedot, jotka koskevat eri kokeissa käytettyjä toimintaolosuhteita  $TiCl_4$ -käsittelyn aikana sekä myös näin saatujen tuotteiden ominaisuuksia, on myös esitetty taulukossa 1.

Näiden kiinteiden tuotteiden (katalysaattorikomponenttien) stereospecificisyys ja aktiivisuus määritettiin kokeissa propeenin polymeroimiseksi hiilivetyliuotuksessa tai nestemäisessä monomeerissa, käyttäen ko-katalysaattorina aluminiumtrialkyyliä, jotka oli käsitelty elektronin luovuttavilla yhdisteillä.

### C) Polymeroiminen liuotuksessa

Käytettiin 2500 cm<sup>3</sup>:n autoklaavia, joka oli varustettu sekoittimella ja etukäteen puhdistettu tyypellä 60°C:ssa. Polymeroituminen saatettiin tapahtumaan 60°C:ssa propeenin ( $C_3$ ) paineessa 5, 8 tai 9 teknillistä ilmakehää (pidettiin vakiona lisäämällä propeenia polymeroitumisaikojen aikana) 4 tai 5 tunnin jaksoissa.

Hiilivetyliuotuksena käytettiin teknillistä dearomatisoitua n-heptaania ( $nC_7^+$ ), heksaania ( $C_6^+$ ) tai heptaania ( $C_7^+$ ), josta vesi oli poistettu. Toimittiin käyttämällä vetyä molekyylipainon modifioimisaineena.

Aluminiumtrialkyyleinä käytettiin  $Al(C_2H_5)_3$  (TEA) tai  $Al(iC_4H_9)_3$  (TIBAL); elektronin luovuttavina yhdisteinä käytettiin etyyli-p-anisaattia (PEA) ja etyyli-p-toluuaattia (EPT). Moolisuhde Al-trialkyylin ja luovuttajan välillä oli 2,74-3,14.

Autoklaavi täytettiin propeeniatmosfäärissä järjestyksessä: liuotin (870 ml), osa Al-alkyylistä ja luovuttajasta, joita oli etukäteen sekoitettu 10 minuutin ajan 150 ml:ssa ko. liuotinta, sekä samanaikaisesti kantajassa olevan katalysaattorikomponentin kanssa suspensiossa, jossa oli 80 ml liuotinta, joka sisälsi loppuosan Al-alkyylistä ja luovuttajasta. Vetyä ja propeenia johdettiin sitten autoklaaviin, kunnes saavutettiin polymeroitumispaine ja lämpötila nostettiin vaadittavaan arvoon.

Polymeroinnin päätyttyä liuotin poistettiin strippaamalla vesihöyryllä ja näin saatu polymeeri kuivattiin typpi-atmosfäärissä 70°C:ssa.

D) Polymeroiminen nestemäisessä monomeerissä

Työskenneltiin 30 l:n ja 135 l:n autoklaaveissa, jotka oli varustettu sekoittimella, 65°C:n lämpötilassa propeenin paineen ollessa 26,5 at 5 tunnin ajan vedyn läsnäollessa (15 l ja 50 l mitattuna 0°C:ssa ja 1 atm:ssä) molekyylipainon modifioimisaineena,

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 12,5 g:n määrä (kokeet 30 l:n autoklaavissa) ja  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$  36 g:n määrät (kokeet 135 l:n autoklaavissa), jolloin kumpaakin oli käsitelty elektronin luovuttavilla yhdisteillä, siten, että etyyli-p-anisaattia tai etyyli-p-toluuaattia oli moolisuhteissa 2,2-2,74, käytettiin aluminiumtrialkyyleinä.

Autoklaavi täytettiin propeeniatmosfäärissä järjestyksessä: Al-alkyyli-12 paino-%:isessa heptaaniliuoksessa, nestemäinen propeeni ja luovuttaja.

Autoklaavi kuumennettiin polymeroimislämpötilaan ja siihen lisättiin katalyysaattorikomponentti sekä vety.

Polymeroinnin päätyttyä jäännöspropeeni haihdutettiin pois ja polymeeri kuivattiin sitten typpi-atmosfäärissä 70°C:ssa.

Kummassakin tapauksessa (polymeroitaessa liuottimessa ja nestemäisessä monomeerissä), kuiva polymeeri punnittiin saannon laskemiseksi katalyysaattoris-läsnäolevan titaatin suhteen, lisäksi polymeeri uutettiin kiehuvalle n-heptaanilla kiehuvaan n-heptaaniin liukenemattoman polymeerin prosenttimäärän määrittämiseksi.

Näin saadun polymeerin tilavuuspaino ja ominaisviskositeetti (tetraliinissa 135°C:ssa) määritettiin myös. Seuraavassa taulukossa 2 on esitetty tiedot, jotka koskevat eri polymeroimiskokeita sekä saatujen polymeerien ominaisuuksia.

Taulukko I Kantajalla olevan katalysaattorikomponentin valmistus

			Esimerkit		
			1	2	3
	Mittayksiköt				
Jauhatus					
Tärymyllyn tilav.	l	6	6	6	
Pyörivän myllyn tilav.	l				
MgCl <sub>2</sub>	g	530	651,5	651,5	
EB-määrä	g	280	158,5	158,5	
MgCl <sub>2</sub> /EB-moolisuhde		3/1	6,5/1	6,5/1	
Silikoniöljy ja	g				
TiCl <sub>4</sub>	g				
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g				
Jauhatusaika	h	100	50	50	
<u>Jauhetun tuotteen karakteri-</u>					
<u>stikat</u>					
Röntgenspektri (X)			A	A	
<u>Käsittely TiCl<sub>4</sub>:llä</u>					
TiCl <sub>4</sub>	g	375	375	375	
Jauhettu tuote	g	25	25	25	
Vertailuesimerkin 1 jauhettu					
tuote	g				
Käsittelylämpötila	°C	80	80	135	
Suodatus "	°C	80	80	135	
Pesu kiehuvalle heptaanilla					
(määrä)	g				
<u>TiCl<sub>4</sub>:llä käsitellyn tuotteen</u>					
<u>karakteristikat</u>					
Alkuaineanalyysi: Ti	paino-%	1,30	1,60	1,80	
Cl	paino-%	63,15	65,25	68,60	
Pinta-ala	m <sup>2</sup> /g		150	190	

(X) Spektri A tarkoittaa spektriä, jossa magnesiumkloridin maksimivoimakkuusviiva, joka näkyy  $d = 2,56 \text{ \AA}$ :ssa, on heikentynyt suhteelliselta voimakkuudeltaan ja leviää epäsymmetrisesti muodostaen kehän, jonka voimakkuus sijoittuu välille  $d = 2,44 \text{ \AA} - 2,97 \text{ \AA}$ .

Spektri B tarkoittaa spektriä, josta edellä sanottu maksimivoimakkuusviiva puuttuu ja sen paikan on ottanut kehä, jonka voimakkuushuippu on siirtynyt tällaisen viivan suhteen ja sijoittuu välille  $d = 2,44 \text{ \AA} - 2,97 \text{ \AA}$ .

62672

(XX) PDSM 500, PDSM 100 ja PDSM 50 ovat polydimetyylisiloksaaneja, joiden viskositeetti on vastaavasti 500, 100 ja 50 cSt.

Taulukko I (jatkoa) Kantajalla olevan katalysaattorikomponentin valmistus

			Esimerkit		
			4	5	vrt,koe 1
<u>Jauhatus</u>					
Tärymyllyn tilavuus	l		6	6	6
Pyörivän myllyn tilavuus	l				
MgCl <sub>2</sub>	g		651,5	651,5	651,5
EB-määrä	g		158,5	158,5	158,5
MgCl <sub>2</sub> /EB-moolisuhte			6,5/1	65,/1	6,5/1
Silikoniöljyä ja					
TiCl <sub>4</sub>	g				200
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g				
Jauhatusaika	h		100	100	100
<u>Jauhetun tuotteen karakteri-</u> <u>stikat</u>					
Röntgenspektri (X)			B	B	B
<u>Käsittely TiCl<sub>4</sub>:llä</u>					
TiCl <sub>4</sub>	g		375	375	
Jauhettu tuote	g		25	25	
Vertailuesimerkin 1 jauhettu tuote	g				
Käsittelylämpötila	°C		80	130	
Suodatus "	°C		80	135	
Pesu kiehuvalle heptaanilla (määrä)	g				
<u>TiCl<sub>4</sub>:llä käsitellyn tuotteen</u> <u>karakteristikat</u>					
Alkuaineanalyysi: Ti	paino-%		1,95	2,15	5,1
Cl	paino-%		67,30	67,7	61,6
Pinta-ala	m <sup>2</sup> /g		176	185	3

Taulukko I (jatkoa) Kantajalla olevan katalysaattorikomponentin valmistus

		Mittayksiköt	Esimerkit		
			6	vrt.koe 2	7
<u>Jauhatus</u>					
Tärymyllyn tilavuus	l				1
Pyörivän myllyn tilavuus	l				
MgCl <sub>2</sub>	g				96,5
EB-määrä	g				30,6
MgCl <sub>2</sub> /EB-moolisude					5/1
Silikoniöljyä ja	g		(XX) PDMS		500/13,5
TiCl <sub>4</sub>	g				
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g				
Jauhatusaika	h				100
<u>Jauhetun tuotteen karak-</u> <u>teristikat</u>					
Röntgenspektri (X)					
<u>Käsittely TiCl<sub>4</sub>:llä</u>					
TiCl <sub>4</sub>	g	375			150
Jauhettu tuote	g				18
Vertailuesimerkin jauhettu tuote	g	25	25		
Käsittelylämpötila	°C	80			80
Suodatuslämpötila	°C	80			80
Pesu kiehuvalle heptaanilla (määrä)	g		800		
<u>TiCl<sub>4</sub> käsitellyn tuotteen</u> <u>karakteristikat</u>					
Alkuaineanalyysi: Ti	paino-%	2,6	1,65		1,55
Cl	paino-%		58,4		
Pinta-ala	m <sup>2</sup> /g		4		

Taulukko I (jatkoa) Kantajalla olevan katalysaattorikomponentin valmistus

		Esimerkit		
		8	9	10
	Mittayksiköt			
<u>Jauhatus</u>				
Tärymyllyn tilavuus	l	1	6	
Pyörivän myllyn tilavuus	l			1
MgCl <sub>2</sub>	g	96,5	651,5	20
EB-määrä	g	30,6	157	6
MgCl/moolisuhde		5/1	6,5/1	5,2/1
Silikoniöljyä ja TiCl <sub>4</sub> -määrä	g(XX)PDMS	100/13,9		(XX)PDMS 50/3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g			
Jauhatusaika		100	100	100
<u>Jauhetun tuotteen karakteri-</u> <u>stikat</u>				
Röntgenspektri (X)				
<u>Käsittely TiCl<sub>4</sub>:llä</u>				
TiCl <sub>4</sub>	g	375	375	150
Jauhettu tuote	g	25	25	28
Vertailuesimerkin 1 jauhettu tuote	g			
Käsittelylämpötila	°C	80	80	80
Suodatuslämpötila	°C	80	80	80
Pesu kiehuvalle heptaanilla (määrä)	g			
<u>TiCl<sub>4</sub>:llä käsitellyn tuotteen</u> <u>karakteristikat</u>				
Alkuaineanalyysi: Ti	paino-%	1,65	2,00	1,1
Cl	paino-%	62,05	62,55	66,1
Pinta-ala	m <sup>2</sup> /g	172		

Taulukko I (jatkoa) Kantajalla olevan katalysaattorikomponentin valmistus

		Esimerkki
Mittayksiköt		l1
<u>Jauhatus</u>		
Tärymyllyn tilavuus	l	1
Pyörivän myllyn tilavuus	l	
MgCl <sub>2</sub>	g	45
EB-määrä	g	10,1
MgCl <sub>2</sub> /EB-moolisuhde		6,8/1
Silikoniöljyä ja	g	
TiCl <sub>4</sub> -määrä	g	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g	54
Jauhatusaika	h	
<u>Jauhetun tuotteen karakteri-</u> <u>stikat</u>		
Röntgenspektri (X)		
<u>Käsittely TiCl<sub>4</sub>:llä</u>		
TiCl <sub>4</sub>	g	135
Jauhettu tuote	g	20
Vertailu esimerkki 1 jauhettu tuote	g	
Käsittelylämpötila	°C	80
Suodatus "	°C	80
Pesu kiehuvalle heptaanilla (määrä)	g	
<u>TiCl<sub>4</sub>:llä käsitellyn tuotteen karakteristikat</u>		
Alkuaineanalyysi: Ti	paino-%	1,4
Cl	paino-%	3,1
Pinta-ala	m <sup>2</sup> /g	80



Taulukko II - Propeenipolymeroinnin tulokset

		Esimerkki taulukosta I		
		1	1	2
	Mittayksiköt			
<u>Katalysaattorikomponentti</u>	mg	80	450	70
Ti	paino-%	1,30		1,60
Cl	paino-%	63,15		65,25
<u>Polymerointikokeet</u>				
Autoklaavin tilavuus	l	2,5	30	2,5
Polymeroimisväliaine ja tilavuus	cm <sup>3</sup>	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000	C <sub>3</sub> <sup>-</sup> /23000	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000
C <sub>3</sub> -hyötypaine	atm	5	26,5	5
Polymeroimislämpötila	°C	60	65	60
Polymerointiaika	h	4	5	4
Al-alkyylylityyppi		TEA	TEA	TEA
Al-alkyylin määrä	g	1,135	12,5	1,135
Luovuttajatyyppe		PEA	PEA	PEA
Al-alkyyli/luovuttaja moolisuhde		3,14	2,74	3,14
Vety määrä	cm <sup>3</sup> (°C, 1 atm)			
<u>Polymerointikokeiden tulokset</u>				
Saanto	g polymeriä/ g Ti	143500	274000	103000
Isotaktisuuskerroin	%	94,0	94,5	93,5
<u>Saadun polymeerin tunnusarvot</u>				
Polymeerin tilav. paino	kg/l	0,47	0,45	0,44
Polymeerin ominaisviskositeetti	dl/g	1,6	2,3	1,8

Taulukko II - Propeenipolymeroinnin tulokset

		Esimerkki taulukosta I		
		3	4	4
		Mittayksiköt		
<u>Katalysaattorikomponentti</u>				
Määrä	mg	127	66	310
Ti	paino-%	1,80	1,95	
Cl	paino-%	68,0	67,30	
<u>Polymerointikokeet</u>				
Autoklaavin tilavuus	l	2,05	2,5	30
Polymeroimisväliaine ja tilav.	cm <sup>3</sup>	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000	C <sub>3</sub> <sup>-</sup> /2300
C <sub>3</sub> - hyötypaine	atm	5	5	26,5
Polymeroimislämpötila	°C	60	60	65
Polymerointiaika	h	4	4	5
Al-alkyylytyyppi		TEA	TEA	TEA
Al-alkyylin määrä	g	1,135	1,135	12,5
Luovuttajatyyppe		PEA	PEA	PEA
Al-alkyyli/luovuttajamoolisuhte	cm <sup>3</sup> (°C, 1 atm.)	3,14	3,14	2,74
Vety määrä		110	110	15000
<u>Polymerointikokeiden tulokset</u>				
Saanto	g polymeeriä/ g Ti	107000	155000	324000
Isotaktisuuskerroin	%	91,5	93,0	93,5
<u>Saadun polymeerin karakteristikat</u>				
Polymeerin tilavuuspaino	kg/l	0,48	0,48	0,50
Polymeerin ominaisviskositeetti	dl/g	2,0	1,8	2,1

Taulukko II (jatkoa) Propeenipolymeroinnin tulokset

		Esimerkki taulukosta I		
		5	6	7
		Mittayksiköt		
<u>Katalyytti-komponentti</u>				
Määrä	mg	82	72	110
Ti	paino-%	2,15	2,6	1,55
Cl	paino-%	67,7		
<u>Polymerointikokeet</u>				
Autoklaavin tilav.	l	2,5	2,5	2,5
Polymeroimisväliaine ja tilav.	cm <sup>3</sup>	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000
C <sub>3</sub> <sup>-</sup> hyötypaine	atm	5	5	5
Polymeroimislämpötila	°C	60	60	60
Polymerointiaika	h	4	4	4
Al-alkyylyityyppi		TEA	TEA	TEA
Al-alkyylin määrä	g	1,135	1,135	1,135
Luovuttajatyyppe		PEA	PEA	PEA
Al-alkyyli/luovuttaja-mooli-suhde	cm <sup>3</sup> (°C, 1 atm.)	3,14	3,14	3,14
Vety määrä		110	110	110
<u>Polymerointikokeiden tulokset</u>				
Saanto	g polymeeriä/ g Ti	174000	164500	123000
Isotaktisuuskerroin	%	90,5	91,5	94
<u>Saadun polymeerin karakteri- stikat</u>				
Polymeerin tilavuuspaino	kg/l	0,43	0,48	0,49
Polymeerin ominaisviskosi- teetti	dl/g	2,0	1,8	

62672

Taulukko II - Propeenipolymeroinnin tulokset

		Esimerkki taulukosta I		
		8	9	10
<u>Katalysaattorikomponentti</u>				
Määrä	mg	63	65	110
Ti	paino-%	1,65	2,00	1,1
Cl	paino-%	62,05	65,00	66,1
<u>Polymerointikokeet</u>				
Autoklaavin tilavuus	l	2,5	2,5	2,5
Polymeroimisväliaine ja tilav.	cm <sup>3</sup>	C <sub>6</sub> <sup>+</sup> /1000	C <sub>6</sub> <sup>+</sup> /1000	C <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000
C <sub>3</sub> <sup>-</sup> hyötypaine	atm	9	9	5
Polymeroimislämpötila	°C	60	60	60
Polymerointiaika	h	4	4	4
Al-alkyylytityyppi		TIBAL	TIBAL	TEA
Al-alkyylin määrä	g	1,97	1,97	1,135
Luovuttajatyypin		EPT	EPT	PEA
Al-alkyyli/luovuttajamoolisuhde	cm <sup>3</sup> (°C, 1 atm.)	3,14	3,14	3,14
Vety määrä		190	190	110
<u>Polymerointikokeiden tulokset</u>				
Saanto	g polymeeriä/ g Ti	333000	344000	141000
Isotaktisuuskerroin	%	92,0	92,5	92
<u>Saadun polymeerin karakteristikat</u>				
Polymeerin tilavuuspaino	kg/l	0,50	0,43	0,48
Polymeerin ominaisviskositeetti	dl/g	2,4	3,0	1,7

Taulukko II (jatkoa) - Propeenipolymeroinnin tulokset

	Esimerkki taulukosta I			
	Mittayksiköt	11	vrt.koe 1	vert.koe 2
<u>Katalysaattorikomponentti</u>				
Määrä	mg	100	105	105
Ti	paino-%	1,3	5,7	1,65
Cl	paino-%	31	61,0	58,4
<u>Polymerointikokeet</u>				
Autoklaavin tilav.	l	2,5	2,5	2,5
Polymeroimisväliaine ja tilav.	cm <sup>3</sup>	C <sub>6</sub> <sup>+</sup> /1000	C <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000	C <sub>6</sub> <sup>+</sup> /1000
C <sub>3</sub> <sup>-</sup> hyötypaine	atm	9	8	9
Polymeroimislämpötila	°C	60	60	60
Polymerointiaika	h	4	5	4
Al-alkyylylityyppi		TIBA	TEA	TIBA
Al-alkyylin määrä	g	1,97	1,00	1,135
Luovuttajatyyppi		EPT	PEA	EPT
Al-alkyyli/luovuttaja mooli- suhde	cm <sup>3</sup> (°C, 1 atm.)	3,14	2,9	3,14
Vety määrä		190	170	190
<u>Polymerointikokeiden tulokset</u>				
Saanto	g polymeeriä/ g Ti	290000	70000	89500
Isotaktisuuskerroin	%	90	90,5	88,5
<u>Saadun polymeerin tunnusarvot</u>				
Polymeerin tilavuuspaino	kg/l	0,4	0,43	0,28
Polymeerin ominaisviskosi- teetti	dl/g		1,9	

Esimerkki 12

Vedetöntä  $MgCl_2$  (joka sisälsi vähemmän kuin 1 paino-%  $H_2O$ ) jauhettiin taulukossa 3 lueteltujen elektronin luovuttavien yhdisteiden kanssa esimerkissä 4 käytetyissä olosuhteissa, Jauhettua tuotetta käsiteltiin  $TiCl_4$ :llä esimerkin 4 olosuhteissa. Näin saadun reaktiotuotteen Cl- ja Ti-pitoisuudet olivat taulukon 3 mukaiset,

Edellä mainittuja katalysaattorikomponentteja käytettiin polymeroimistesteissä esimerkissä 8 esitetyissä olosuhteissa, sillä ainoalla poikkeuksella, että  $C_3$ -hyötysuhde oli 5,4 atm,

Polymeerin saantoa ja isotaktisuuskerrointa koskevat tiedot on esitetty taulukossa 3.

Taulukko III

Elektronin luovuttaja	EPT	PEA	MB	MMA	NBE
Ti paino-%	1,3	1,75	1,8	2,0	2,1
Cl paino-%	59,8	60,9	61	62	63,9
Saanto (g polymeeriä/g Ti)	250.000	183.000	170.000	167.000	185.000
Isotaktisuuskerroin	92	93	94	94,5	92

EPT = etyyli-p-toluaatti

PEA = etyyli-p-anisaatti

MB = metyylibentsoaatti

MMA = metyyylimetakrylaatti

NBE = di-(n-butyyli)-eetteri

Esimerkki 13

500 ml paloöljyä pantiin sekoittimella varustettuun pulloon.

Propeenia johdettiin nopeudella 30 l/h 1 tunnin ajan ilman ja kosteuden ulosajamiseksi.

2,5 mmoolia Al-trietyyliä ja 0,88 mmoolia elektronin luovuttavaa yhdistettä taulukossa 4 lisättiin pulloon huoneen lämpötilassa. 5 minuutin kuluttua lisättiin esimerkin 7 mukaisesti valmistettua katalysaattorikomponenttia, sillä ainoalla poikkeuksella, että käytettiin silikoniöljyä, jonka viskositeetti oli 20 cSt 20°C:ssa, Al/Ti-moolisuhde katalysaattorissa oli 25.

Seosta kuumennettiin 60°C:ssa. Propeenia polymeroitiin 1 tunti 1 at paineessa ja sitä syötettiin sellaisella nopeudella, että paine pysyi muuttumattomana polymeroinnin aikana. Sen jälkeen propeeni korvattiin typellä ja reaktioseos jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. Kiinteä tuote suodatettiin erilleen, pestiin kahdesti metanolilla ja kuivattiin sitten 70°C:ssa. Liukoinen polymeeri

otettiin talteen haihduttamalla pois suodoksen paloöljykerros, Polymeerin saantoa ja kokonaisisotaktisuuskerrointa koskevat numeroarvot on esitetty taulukossa 4,

Taulukko IV

Elektronin luovuttaja	BA	POBA	AAC	BAA	NBE
Saanto (g:ssa polymeeriä/ g Ti)	47.900	43.140	40,430	41,900	31.500
Isotaktisuuskerroin (kokonaiskerroin)	75,6	89,2	80,3	73,9	92,1

BA = bentsoehappo

POBA = p-oksi-bentsoehappo

AAC = alfa-aminoetikkahappo

BAA = bentsoehappoamidi

NBE = di-(n-butyyli)-eetteri

Esimerkki 14

10 g katalyysaattorikomponenttia, joka oli valmistettu esimerkin 13 mukaisesti ja joka sisälsi 2,1 paino-% Ti, suspendoitiin 150 ml:aan paloöljyä. Lisättiin 2,2 mmoolia dietyylialuminiumkloridia, joka oli laimennettu paloöljyllä huoneen lämpötilassa ja sitten lisättiin 2,2 mmoolia etyylibentsoaattia ja seosta sekoitettiin 1 tunti. Kiinteä tuote suodatettiin, pestiin heksaanilla ja kuivattiin tyhjiössä.

2 l:n vetoiseen autoklaaviin, joka sisälsi 750 ml m-heksaania ja 3,75 mmoolia  $Al(C_2H_5)_3$  esisekoitettuna 1,25 mmoolin kanssa metyyli-p-tolyuattia, punttiin kuivattua tuotetta määrä, joka vastasi 0,03 mmoolia/1 Ti.

Polymeroimiskoe tapahtui 4 tunnin aikana  $60^\circ C$ :ssa propeenin paineessa 8 atm 400 litran ( $^\circ C$ , 1 atm) vetyä läsnäollessa.

Kiinteään aineen suodattamalla poistamisen ja kuivaamisen jälkeen saatiin 225,9 g jauhetta, jonka isotaktisuuskerroin oli 94,2.

Suodoksesta otettiin talteen 5,9 g n-heksaaniin liukoista polymeeriä.

Esimerkki 15

10 g  $MgCl_2$ , joka sisälsi vähemmän kuin 1 paino-%:n vettä ja joka oli suspendoitu paloöljyyn (100 ml), käsiteltiin 18,4 ml:lla etyylialkoholia  $20^\circ C$ :ssa 2 tunnin ajan,  $MgCl_2$ :n kompleksi etanolin kanssa saatettiin reagoimaan 2,5 ml:n kanssa 2,6-dimetyylifenolia  $20^\circ C$ :ssa 1 tunnin ajan, 11,7 ml:n kanssa etyylibentsoaattia  $80^\circ C$ :ssa 1 tunnin ajan ja 22,9 ml:n kanssa  $Al(C_2H_5)_2Cl$   $20^\circ C$ :ssa 2 tunnin ajan, edellä esitettyssä järjestyksessä.

Kiinteä tuote erotettiin suodattamalla, pestiin n-heksaanilla ja kuivatettiin tyhjiössä. 10 g tuotetta käsiteltiin 100 ml:lla  $TiCl_4$   $100^\circ C$ :ssa 2 tunnin

ajan. Ylimääräinen  $TiCl_4$  erotettiin suodattamalla. Kiinteä tuote pestiin toistuvasti n-heksaanilla ja kuivattiin sitten tyhjiössä.

Tuotteen alkuaineanalyysi antoi seuraavat tulokset:

Ti = 3,60 paino-% ja Cl = 5,80 paino-%.

31 mg kiinteästä tuotteesta käytettiin polymeroimiskokeessa olosuhteissa, joita käytettiin esimerkissä 14. Liuottimen poistamisen jälkeen suodattamalla ja kuivaamalla saatiin 130 g polymeeriä. Tämän polymeerin isotaktisuuskerroin oli 95,4. Heksaaniin liuotettua ja suodoksesta talteenotettua polymeeriä oli 30 g.

#### Esimerkki 16

##### Katalysaattorin valmistus

Yksi (1) kg vedetöntä  $MgCl_2$ , 0,23 l etyylibentsoaattia ja 0,15 l PDMS (polydimetyylisiloksaani, viskositeetti 50 cSt) 50 pantiin 100 l:n tärymyllyyn (joka sisälsi 350 kg ruostumattomia teräskuulia, kukin läpimitaltaan 15 mm), jossa ne saatettiin kosketukseen toistensa kanssa 120 tunniksi  $70^\circ C$ :ssa.

500 g näin hienonnettua tuotetta suspendoitiin 5 l:aan  $TiCl_4$  ja saadun suspension annettiin reagoida  $80^\circ C$ :ssa 2 tuntia. Saatu systeemi suodatettiin samassa lämpötilassa sen kiinteän komponentin talteenottamiseksi, joka sitten pestiin perusteellisesti heksaanilla kunnes vapaata  $TiCl_4$  ei enää havaittu.

Saatu kiinteä komponentti sisälsi 2,0, 23,0, 64,0 paino-% Ti, Mg ja Cl atomeina ja 10,5 paino-% etyylibentsoaattia vastaavasti ja sen ominaispinta-ala oli  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

##### Polymerointi

Käytettiin laitteistoa, joka käsitti neljä reaktiolinjaa sarjassa, nimittäin reaktorit A, B, D ja E (tehollinen tilavuus oli vastaavasti 190, 120, 140 ja 200 l) sekä paisuntasäiliön C (jonka tehollinen tilavuus oli 30 l) asennettuna reaktoreiden B ja D väliin.

Reaktoriin A pantiin 0,75 mmoolia Ti/h kiinteää CaT-komponenttia, joka oli valmistettu kuten edellä kuvattiin, heksaaniliuotteenä sekä trietyyli-Al:n ja etyyli-toluaatin (EPT) heksaaniliuosta sellaiset määrät, että Al/Ti- ja Al/EPT-moolisuhteet ovat 50 ja vastaavasti 2,75 kaikki yhdessä nopeudella 21 l/tunti heksaanin kokonaismääränä.

Lisäksi reaktoriin johdettiin  $7 \text{ Nm}^3/\text{h}$  propeenaa ja 13 l( $0^\circ C$ , 1 atm)/tunti vetyä, pitäen reaktori samalla  $7 \text{ kg/cm}^2$ :n monometripaineessa ja polymeroimislämpötila  $60^\circ C$ :ssa

Tuloksena valmistui reaktorissa A polypropeeni (PP), jonka isotaktisuuskerroin oli 92,8 % ja sulaindeksi 0,36 %, 240.000 g PP/g:aa Ti.



Reaktorista poistettu polymeeriliete siirrettiin sitten reaktoriin B, johon uudelleen pantiin 4,5 mmoolia/h trietyyli-Al 5 l(0°C, 1 atm)/h heksaania. Polymeroituminen reaktorissa B saatettiin sitten tapahtumaan 3,0 kg/cm<sup>2</sup>:n monomeeripaineessa ja 60°C:een polymeroimislämpötilassa.

PP:ia, jonka isotaktisuuskerroin oli 92,2 % ja MI 0,32, valmistui reaktoreissa A ja B yhteensä nopeudella 290000 g PP/g Ti,

Reaktorista B poistettu polymeeriliete ohjattiin sitten paisuntasäiliöön C, jossa reagoimaton propeenimonomeeri poistettiin, ja sen jälkeen kuljetettiin reaktoriin D, johon lisäksi syötettiin 1100 l(0°C, 1 atm.)/h eteeniä ja 80 l (0°C, 1 atm.)/h vetyä yhdessä typpikaasun kanssa reaktorin monomeeripaineen pitämiseksi 2,5 kg/cm<sup>2</sup>:ssä.

Reaktorin D sisältämän kaasun koostumus oli: vetyä 7,3 %, typpeä 45,5 %, eteeniä 25,8 %, propeenia 0,9 % ja heksaania 20,4 %.

Tuloksena polymeroinnista reaktorissa D 60°C:n polymeroimislämpötilassa saatiin polymeeriä, jonka MI oli 0,29 ja irtotilavuuspaino 0,350, 27000 g polymeeriä/g Ti.

Reaktorista D poistettu polymeeriliete siirrettiin sitten reaktoriin E, johon syötettiin lisäksi eteeniä 1700 l(0°C, 1 atm.)/h, vetyä nopeudella 70 l (0°C, 1 atm.)/h, trietyyli-Al 4,5 mmoolia/h ja heksaania 10 l/h.

Polymeroituminen saatettiin tapahtumaan 2,0 kg/cm<sup>2</sup>:n polymeroimispaaineessa ja 60°C:n polymeroimislämpötilassa, samalla kun kaasun koostumus reaktorissa E oli: vetyä 38,2 %, typpeä 3,4 %, eteeniä 35,6 %, propeenia 0,1 % ja heksaania 22,6 %.

Tuloksena polymeroimisesta reaktorissa E valmistui polymeeriä, jonka MI oli 0,24 ja irtotilavuuspaino 0,350 24000 g polymeeriä/g Ti. Näin valmistettu polymeeri sisälsi 17,6 paino-osaa eteenipolymeeriä 100 paino-osaa kohden PP.

## Patenttivaatimukset:

1. Katalysaattori vähintään 3 hiiliatomia sisältävien  $\alpha$ -olefiinien ja niiden ja eteenin seosten polymerointia varten, t u n n e t t u siitä, että katalysaattori käsittää tuotteen, joka on saatu saattamalla seuraavat lähtökäsitteet kosketukseen toistensa kanssa:

a) Al-yhdiste, jossa ei ole suoraan Al-atomiin sitoutuneita halogeeni-atomeja;

b) elektroneja luovuttava yhdiste, joka voi muodostaa komplekseja Al-trialkyylin kanssa ja joka on alifaattinen tai aromaattinen karboksyylihappo, sen esteri tai amidi, tai dialkyylieetteri, jolloin elektroneja luovuttavan yhdisteen määrä on sellainen, että 15-100 % Al-yhdisteestä liittyy elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen;

c) kiinteä komponentti, joka ainakin pinnalla käsittää Mg-dihalogenidin reaktiotuotteen halogenoidun tetravalenttisen Ti-yhdisteen ja sellaisen elektroneja luovuttavan yhdisteen kanssa, joka voi muodostaa komplekseja Mg-halogenidin kanssa ja joka on alkyyli- tai aryylieetteri tai orgaanisen karboksyylihapon esteri, jolloin elektroneja luovuttava yhdiste/Ti-moolisuhde tuotteessa on suurempi kuin 0,2 ja suhde halogeeni/Ti (atomeja) on suurempi kuin 4; ja että vähintään 80 paino-% tuotteen sisältämistä tetravalenttisistä Ti-yhdisteistä on liukenematon kiehuvaan n-heptaaniin ja vähintään 50 paino-% n-heptaaniin liukenemattomista Ti-yhdisteistä on liukenemattomia myös  $TiCl_4$ :ään  $80^\circ C$ :ssa, jolloin  $TiCl_4$ :ään  $80^\circ C$ :ssa liukenemattoman tuotteen sekä komponentin c) pinta-ala on suurempi kuin  $40\ m^2/g$  ja komponentin c) röntgendiffraktiospektri osoittaa halogeenin, jonka maksimi-intensiteetti on siirtynyt Mg-dihalogenidien röntgendiffraktiospektrissä olevan maksimi-intensiteettiviivan tasovälin d suhteen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että komponentin b) määrä on sellainen, että 20-40 % Al-yhdisteestä liittyy elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen.

3. Patenttivaatimusten 1-2 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että komponentissa c) halogeeni/Ti-atomisuhde on 20-80 ja elektroneja luovuttava yhdiste/Ti-moolisuhde on 1-6, edullisesti 1,2-3.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että komponentissa c)  $TiCl_4$ :ään  $80^\circ C$ :ssa liukenemattoman tuotteen sekä komponentin c) pinta-ala on suurempi kuin  $100\ m^2/g$  ja edullisesti  $100-200\ m^2/g$ .

## Patentkrav;

1. Katalysator för polymerisation av  $\alpha$ -olefiner innehållande minst 3 kolatomer och blandningar av dessa och eten, k ä n n e t e c k n a d därav, att katalysatorn omfattar en produkt, vilken erhållits genom att bringa följande utgångskomponenter i kontakt med varandra:

- (a) en Al-förening, vilken icke innehåller direkt vid Al-atomen förbundna halogenatomer;
- (b) en elektrondonator, vilken kan bilda komplex med Al-trialkylen och vilken utgörs av en alifatisk eller aromatisk karboxylsyra, en ester eller amid därav, eller en dialkyleter, varvid mängden av elektrondonatorn är sådan, att 15-100 % av Al-föreningen blir förbunden vid elektrondonatorn;
- (c) en fast komponent, vilken åtminstone på ytan omfattar en reaktionsprodukt av en Mg-dihalogenid med en halogenerad tetravalent Ti-förening och en sådan elektrondonator, vilken kan bilda komplex med Mg-halogeniden och vilken utgörs av en alkyl- eller aryleter eller en ester av en organisk karboxylsyra, varvid elektrondonator/Ti-molförhållandet i produkten är större än 0,2 och förhållandet halogen/Ti (atomer) är större än 4; och att minst 80 vikt-% av de tetravalenta Ti-föreningar som ingår i produkten är olösliga i kokande n-heptan och minst 50 vikt-% av de i n-heptan olösliga Ti-föreningarna är olösliga även i  $TiCl_4$  vid  $80^\circ C$ , varvid produkten, vilken är olöslig i  $TiCl_4$  vid  $80^\circ C$ , samt komponenten c) har en area överstigande  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  och komponentens c/ röntgendiffraktionspektrum uppvisar halogen, vars maximala intensitet förskjutits med hänseende till den maximala intensitetlinjens planmellanrum d i röntgendifraktionsspektret.

2. Katalysator enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden av komponent b) är sådan, att 20-40 % av Al-föreningen förbinds vid elektrondonatorn.

3. Katalysator enligt patentkraven 1-2, k ä n n e t e c k n a d därav, att i komponent c) halogen/Ti-atomförhållandet är 20-80 och elektrondonator/Ti-molförhållandet 1-6, företrädesvis 1,2-3.

4. Katalysator enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att i komponent c) den i  $TiCl_4$  vid  $80^\circ C$  olösliga produkten samt komponenten c) har en area större än  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  och företrädesvis 100-200  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 54 488 (C 08 F 10/06). Ruotsi-Sverige(SE) 380 274 (C 08 F 10/00). Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 515 211 (C 08 F 4/20), 2 347 577 (C 08 F 3/10).