



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

75845

C (45) Patenttihallitus  
Patent- och registerstyrelsen 03 08 1988

(51) Kv.Ik.<sup>4</sup>/Int.Cl.<sup>4</sup> C 08 F 4/64, 4/02, 10/00

## SUOMI-FINLAND

(FI)

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

(21) Patentihakemus - Patentansökning	861389
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	01.04.86
(23) Alkuperäisyys - Giltighetsdag	01.04.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	02.10.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.04.88
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	

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

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

(74) Forssén & Salomaa Oy

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

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu katalyyttikomponenttiin sellaisia alfa-olefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteistä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteistä magnesiumia sisältävistä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävään kiinteään kantainekomponentin reagoitessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa, ja menetelmään sen valmistamiseksi. Katalyyttikomponentti on muodostettu saattamalla kiinteä kantainekomponentti, joka on valmistettu

a) liuottamalla tai suspensioimalla etanoliin tai veteen liukenevaa magnesiumiyhdistettä

b) lisäämällä liuokseen oleellisesti stökiometrinen määrä suolahappoa

c) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella, ja

d) saostamalla kiinteä kantainekomponentti etanoliliuoksesta;

reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.

## (57) Sammandrag

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

- a) genom upplösning eller suspendering av en i etanol eller vatten löslig magnesiumförening
- b) genom införing av en väsentligen stökiometrisk mängd saltsyra i lösningen
- c) genom torkning av magnesiumkomponentens etanollösning genom stegvis azeotropdestillering, och
- d) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten ur etanollösningen;

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

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

5

Keksintö koskee katalyyttikomponentteja sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, elektronidonorista sekä kiinteästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän yhdisteen reagoitessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa. Keksintö koskee myös menetelmää näiden katalyyttikomponenttien valmistamiseksi sekä menetelmää alfaolefiinien, erikoisesti propeenin polymeroimiseksi näitä katalyyttikomponentteja hyväksikäyttäen.

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

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

30 Esillä oleva keksintö koskee katalyyttikomponentteja, joissa kantoainekomponentti on valmistettu magnesiumia sisältävistä yhdisteistä, jotka voivat olla luonnonmineraaleja tai synteettisiä mineraaleja. Magnesiummineraalien käyttö lähtöaineena valmistettaessa inerttejä kantoainekomponentteja Ziegler-Natta-katalyyttejä varten olefiinien polymeroimiseksi ei ole sinänsä uutta.

35

On osoittautunut vaikeaksi valmistaa erilaisista magnesiumyhdisteistä ja

1 niitä sisältävistä mineraaleista aktiivisia Ziegler-Natta-katalyyttejä  
varsinkin propeenin polymerointia varten, koska katalyytit näissä pro-  
sesseissa ovat hyvin herkkiä kosteudelle ja kantoaineen sisältämälle  
kidevedelle. Jo pienetkin kidevesimäärät pienentävät merkittävästi  
5 katalyytin aktiivisuutta. Lisäksi käytössä olevat synteessimenetelmät  
ovat hyvin monivaiheisia ja työläitä, jos lähtöaineena halutaan käyttää  
erilaisia kidevedellisiä tai kidevedettömiä magnesiumyhdisteitä.

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

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

- 20 a) liuottamalla tai suspensoimalla magnesiumia sisältävää yhdistettä  
etanoliin tai veteen
- b) lisäämällä liuokseen tai suspensioon oleellisesti stökiometrinen  
25 määrä suolahappoa
- c) kuivaamalla magnesiumkomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseo-  
trooppitislauksella, ja
- d) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta,  
30 reagoimaan titaanihalogeenyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin  
läsnäollessa tai ilman elektronidonorina.

Keksintö koskee myös menetelmää katalyyttikomponenttien valmistamiseksi  
35 sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodos-  
tuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä  
kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on

1 saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoiessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa. Keksinnön mukainen menetelmä on tunnettu siitä, että mainittu katalyyttikomponentti muodostetaan saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu

5

a) liuottamalla tai suspensoimalla magnesiumia sisältävää yhdistettä etanoliin tai veteen

b) lisäämällä liuokseen oleellisesti stökiometrinen määrä suolahappoa

10

c) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella, ja

d) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta,

15

reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.

Keksinnön mukainen katalyyttikomponentti ja siinä käytetty kantoainekomponentti antaa useita etuja verrattuna tavanomaisilla synteetikniikoilla valmistettuihin magnesiumia sisältäviin kantoainekomponentteihin. Esimerkiksi kantoainekomponentin valmistuksessa voidaan käyttää avointa reaktioastiaa ja koska synteesi ei ole happi- ja kosteusherkkä, ei synteessissä välttämättä tarvita inerttiä typpiäatmosfääriä ja valmistuksessa voidaan käyttää ns. märkiä suoloja ja mineraaleja.

25

Keksinnön mukaista katalyyttikomponenttia valmistettaessa voidaan käyttää magnesiumia sisältävänä lähtöaineena sekä orgaanisia että epäorgaanisia magnesiumyhdisteitä. Sopivia orgaanisia magnesiumyhdisteitä ovat esimerkiksi magnesiumasetaatti, magnesiumformiaatti, magnesiumetolaatti, magnesiummetolaatti ja magnesiumpropylaatti. Sopivia epäorgaanisia magnesiumyhdisteitä ovat mm. magnesiumoksidi, magnesiumkarbonaatti ja magnesiumhydroksidi. Lähtöaineena voidaan käyttää myös monia magnesiumpitoisia mineraaleja, joista esimerkkejä ovat  $Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $MgCO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $CaMg(CO_3)_2$ ,  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $Mg(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ ,  $CaMg_3(CO_3)_4$ ,  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Mg_2Cl(OH)_3 \cdot 4H_2O$ ,  $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ ,  $MgF_2$ ,  $MgSi(OH)_2 \cdot H_2O$  ja  $CaMg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ .

35

1 Keksinnön mukaista katalyyttikomponenttia valmistettaessa ensimmäisenä  
vaiheena on magnesiumyhdisteen liuottaminen tai suspensioiminen veteen  
tai alkoholiin. Mieluimmin suoritetaan liuottaminen alkoholiin, koska  
5 tai tällöin poistettavat vesimäärät ovat oleellisesti pienempiä. Alkoholi  
voi olla metanoli, etanoli tai propanoli. Sopivimmin käytetään kuitenkin  
etanolia. Liuokseen tai suspensioon lisätään nyt suolahappoa oleellisesti  
magnesiumia vastaava stökiometrinen määrä. Suolahappo voi olla kaasumai-  
sessa tai nestemäisessä muodossa. Sopivimmin käytetään kuitenkin väkevää  
10 suolahapon vesiliuosta (38 %).

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

Keksinnön mukaisesti kidevesi poistetaan tislaamalla jaksottaisen atseo-  
trooppitislauksen avulla. Tislauksen aikana liuoksesta poistuu alkoholin  
ja veden atseotrooppista seosta, jolloin veden määrä vähenee. Lisäämällä  
20 uutta vedetöntä etanolia liuokseen ja tislaamalla toistuvasti saadaan  
kidevesi poistetuksi kokonaan magnesiumkomponentista.

Tarvittavien atseotrooppitislauksjaksojen määrä riippuu liuoksessa olevan  
veden määrästä ja katalyytin käyttötarkoituksesta. Jos katalyyttiä on  
25 tarkoitus käyttää eteenin polymeroinnissa, jaksoja tarvitaan vähemmän,  
esimerkiksi 1-5. Valmistettaessa kantoainekomponenttia propeenin polyme-  
roimista varten tarvitaan lähes kidevedetöntä kantoainetta, mikä kokemuk-  
sen mukaan saavutetaan, jos tislauksjaksoja on 8-15 kpl, edullisesti 10-12  
kpl. Tällöin kantoainekomponentin vesipitoisuus saadaan laskemaan arvoon  
30 0,3 mol kidevettä, jota voidaan pitää ylärajana propeenin polymerointika-  
talyyttejä varten.

Kideveden kuivatuksen jälkeen suoritetaan magnesiumkantoainekomponentin  
saostaminen siirtämällä kuivatettu etanoliliuos kylmään liuottimeen, jol-  
35 loin magnesiumkomponentti saostuu. Sopivia liuottimia ovat tavalliset  
liuottimina käytettävät orgaaniset hiilivedyt. Heptaani on erittäin sopi-  
va liuotin, koska sen kiehumispiste on riittävän korkea, jotta jälkeensä

1 suoritettavassa titanointivaiheessa titaani ehtii reagoida ja toisaalta riittävän alhainen, että kantoainekomponentti ei sula titanointivaiheessa.

Lisättäessä magnesiumikomponenttia sisältävä etanoliliuos kylmään heptaa-  
5 niin kantoainekomponentti saostuu hienojakoisessa muodossa. Pesun ja kuivauksen jälkeen kantoainekomponentti titanoidaan titaanitetrakloridin avulla sinänsä tunnetulla tavalla katalyyttikomponentin valmistamiseksi.

Titanointi voi tapahtua esimerkiksi siten, että kiinteä kantoainekompo-  
10 nentti sekoitetaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa yhden tai useamman kerran. Ennen titanointia, sen aikana tai sen jälkeen voidaan katalyyttikomponenttia lisäksi käsitellä sisäisen elektronidonoriyhdisteen avulla. Mieluimmin titanointi suoritetaan kahdessa vaiheessa, joiden välissä voidaan lisätä sisäistä elektronidonorია, joka on tyypiltään  
15 tavallisesti amiini, eetteri tai esteri. Sopiva donori on esimerkiksi di-isobutyyliftalaatti, jonka määrä voi olla 0,05-0,3, sopivimmin 0,2 mol/mol Mg.

Ensimmäisessä vaiheessa on suositeltavaa käyttää alhaista lämpötilaa,  
20 esimerkiksi alle 0°C, mieluimmin alle -20°C. Toinen titanointivaihe voidaan suorittaa korkeammassa lämpötilassa, esimerkiksi 85-110°C 1-1,5 tunnin reaktioajan ollessa riittävä. Kiinteä reaktiotuote erotetaan sitten nestefaasista ja pestään hiilivetyliuottimella epäpuhtauksien ja johdannaisten poistamiseksi. Katalyyttikomponentti voidaan kuivata  
25 kevyessä vakuumissa tai typpikaasussa huoneenlämpötilassa tai vähän korkeammassa lämpötilassa ja se voidaan homogenisoida jauhamalla kuula-mylyssä.

Keksinnön mukaista katalyyttikomponenttia voidaan sitten käyttää alfa-  
30 olefiinien polymeroimiseen antamalla sen joutua kosketukseen Al-yhdisteen kanssa ja ulkoisen elektroneja luovuttavan yhdisteen kanssa. Ulkoinen elektroneja luovuttavina yhdisteinä voidaan käyttää mm. amiineja, eettereitä, estereitä (mieluimmin aromaattisten karboksyylihappojen alkyyl- ja aryyliestereitä) tai silaaniyhdisteitä (alkyyli/aryylisilaa-  
35 neja), joista esimerkkejä ovat mm. bentsoe-, toluini- ja ftaalihapon metyyli- ja etyyliesterit, ftaalihapon isobutyyliesterit, trietoksisilaani jne. Mainitut elektronidonorit ovat yhdisteitä, jotka kykenevät

- 1 muodostamaan komplekseja Al-alkyylien kanssa. Niiden avulla voidaan parantaa katalyytin stereospesifisyyttä.

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

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

Keksintöä valaistaan lähemmin oheisissa esimerkeissä.

- 20 Esimerkki 1

10 g tummaa brusiittia ( $Mg(OH)_2$ ) suspendoitiin 100 ml:aan etanolia ja titrattiin 20 ml:lla väkevää suolahappoa (38 %) pH-arvoon 1. Etanoli-  
liuoksen kuivaus suoritettiin atseotrooppitislauksella. Kuivaukseen  
25 kului 1900 ml absoluuttista etanolia (kosteus <100 ppm  $H_2O$ ) ja tislauksen suoritettiin heikossa typpivirrassa. Kun kuiva (kosteus 421 ug  $H_2O/0,1$  ml) kuuma etanoli-kantajaliuos siirrettiin sekoittaen kylmään ( $-20^{\circ}C$ ) heptaaniin, kiteytyi kantoainekomponentti. Tästä lähtien pidettiin kantoainekomponenttia inerteissä olosuhteissa ( $N_2$ ). Kantoainekomponentti  
30 siirrettiin kylmään titaanitetrakloridiin (400 ml,  $-20^{\circ}C$ ). Kun seos oli lämmennyt huoneenlämpötilaan siihen lisättiin 0,2 mol/mol Mg-di-isobutyyliftalaattia, minkä jälkeen katalyyttikomponentti sai laskeutua. Titaanitetrakloridiliuos vaihdettiin kerran uuteen ja käsittely toistettiin. Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin typpellä.  
35 Saanto oli 1,2 g ja katalyytti sisälsi Mg 7,0 %, Ti 2,9 % ja Cl 53,0 %.

Edellä olevalla tavalla valmistettua kantoainekomponenttia sovellettiin



- 1 propeenin polymeroinnissa lisäämällä 2 l:n polymerointireaktoriin katalyyttiä, joka oli valmistettu sekoittamalla alumiinialkyyliyhdisteenä trietyylialumiinia ja Lewis-yhdisteenä difenyyliimetoksisilaania (Al/donori-moolisuhde 20) 50 ml:aan heptaania ja sekoittamalla tähän 5 minuutin kuluttua kantoainekomponenttia siten, että Al/Ti-moolisuhde oli 200.
- 5 Polymerointi suoritettiin seuraavissa olosuhteissa: propeenin osapaine 9,0 bar, vedyn osapaine 0,3 bar, lämpötila 70°C ja polymerointiaika 3 tuntia.
- 10 Katalyytin aktiivisuudeksi saatiin 1,3 kg PP/g kat. 3 h.

#### Esimerkki 2

- Esimerkin 1 mukaisesti valmistettiin katalyyttikomponentti vaaleasta brusitista ( $Mg(OH)_2$ ). Saanto oli 1,2 g ja katalyytti sisälsi Mg 9,4 %, Ti 3,4 % ja Cl 46,0 %. Polymeroitaessa saatiin aktiivisuudeksi 2,7 kg/PP/g kat. 3 h.
- 15

#### Esimerkki 3

- 20 10 g  $Mg(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  suspendoitiin 300 ml:aan etanolia. Lisättiin 7,7 ml väkevää (38 %) suolahappoa. Suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanoli-kantoainekomponentti-liuoksen kuivaus. Kuivaukseen kului 800 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm  $H_2O$ ). Tislaus tapahtui heikossa typpikaasuvirrassa. Kun kuiva (kosteus <400 ug  $H_2O/0,1$  ml)
- 25 kuuma etanoli-kantoainekomponenttiliuos siirrettiin 500 ml:aan kylmää heptaania sekoittaen kiteytyi kantoainekomponentti. Tästä alkaen kantoainekomponenttia käsiteltiin inerteissä olosuhteissa ( $N_2$ ). Ylimääräinen etanoli pestiin pois kahdella heptaanipesulla ja sen jälkeen kantoainekomponentti siirrettiin 500 ml:aan kylmää  $TiCl_4$  (-20°C). Kun seos oli
- 30 lämmennyt huoneenlämpötilaan lisättiin di-isobutyyliftalaattia 0,1 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 1 tunti 110°C:ssa, minkä jälkeen katalyytti sai laskeutua ja  $TiCl_4$ -liuos vaihdettiin uuteen ja käsittely toistettiin. Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin
- 35 tyypellä. Saanto oli 6,3 g ja katalyyttikomponentti sisälsi Mg 3,5 %, Ti 7,0 % ja Cl 28,0 % .

- 1 Katalysaattorilla polymeroitiin propeenaa esimerkin 1 mukaisesti ja sen aktiivisuus oli 1 kg PP/g kat. 3 h:ssa.

Esimerkki 4

- 5 10,0 g  $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  suspendoitiin 300 ml:aan etanolia, lisättiin 14,5 ml väkevää suolahappoa. Suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanolikantoaine-liuoksen kuivaus. Kuivaukseen kului 1500 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Tislaus tapahtui heikossa typpikaasuvirrassa. Kun kuiva (kosteus  $<400$  ug  $\text{H}_2\text{O}/0,1$  ml) kuuma etanoli-kantajaliuos siirrettiin 500 ml:aan kylmää heptaanin sekoittaen kiteytyi kantoainekomponentti. Tästä alkaen kantoainekomponenttia käsiteltiin inerteissä olosuhteissa ( $\text{N}_2$ ). Ylimääräinen etanoli pestiin pois kahdella heptaanipesulla ja sen jälkeen kantoainekomponentti siirrettiin 500 ml:aan kylmää  $\text{TiCl}_4$  10 (-20°C). Kun seos oli lämmennyt huoneenlämpötilaan lisättiin di-isobutyylifitolaattia 0,1 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 1 tunti 110°C:ssa, minkä jälkeen katalyytti sai laskeutua ja  $\text{TiCl}_4$ -liuos vaihdettiin uuteen ja käsittely toistettiin. Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin typpellä. Saanto oli 2,1 g ja se sisälsi Mg 17,0 %, Ti 2,0 %, 15  $\text{Cl}^-$  58,0 %.

- Katalysaattorilla polymeroitiin propeenaa esimerkin 1 mukaisesti ja sen aktiivisuus oli 6,1 kg PP/g kat. 3h:ssa. Polymeerin bulkkitiheys oli 0,38 g/ml, isotaktisuus 95,4 % ja partikkeleista 90 % oli läpimitaltaan välillä 25 0,1 mm ja 1,0 mm.

Esimerkki 5

- 30 10 g dolomiittia ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) suspendoitiin 100 ml:aan etanolia. Liuos titrattiin 17,5 ml:lla väkevää suolahappoa (38 %) pH-arvoon 1. Suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanoli-kantajaliuoksen kuivatus. Kuivatukseen kului 1400 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Tislaus suoritettiin heikossa typpivirrassa. Kun kuiva (kosteus 411 ug  $\text{H}_2\text{O}/0,1$  ml) kuuma etanoli-kantajaliuos siirrettiin kylmään heptaanin 35 sekoittaen, kiteytyi kantoainekomponentti. Tästä alkaen kantoainekomponenttia käsiteltiin inerteissä olosuhteissa ( $\text{N}_2$ ). Kantoainekomponentti siirrettiin 400 ml:aan kylmää  $\text{TiCl}_4$  (-20°C). Kun seos oli lämmennyt

- 1 huoneenlämpötilaan lisättiin di-isobutyyliftalaattia 0,2 mol/mol Mg.  
Seosta keitettiin 1 tunti 110°C:ssa, minkä jälkeen katalyyttikomponentti  
sai laskeutua ja  $TiCl_4$ -liuos vaihdettiin uuteen ja käsittely toistettiin.  
Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin tyypellä.
- 5 Saanto oli 0,2 g ja se sisälsi Mg 8,0 %, Ti 6,0 % ja  $Cl^-$  57,0 %. Kataly-  
saattorilla polymeroitiin propeenaa esimerkin mukaisesti ja sen aktii-  
visuus oli 2,2 kg PP/g kat. 3 h:ssa.

10

15

20

25

30

35

## 1 Patenttivaatimukset

1. Katalyyttikomponentti sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta  
5 elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoiessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyyttikomponentti on muodostettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu  
10
- a) liuottamalla tai suspensoimalla magnesiumia sisältävää yhdistettä etanoliin tai veteen
- b) lisäämällä liuokseen oleellisesti stökiometrinen määrä suolahappoa  
15
- c) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella, ja
- d) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;  
20
- reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että magnesiumiyhdiste on valittu ryhmästä  $Mg(CH_3COO)_2$ ,  $Mg(CHOO)_2$ ,  $Mg(O-CO-C_6H_5)$ ,  $Mg(C_2H_5COO)_2$  ja niiden kidevedelliset suolat sekä edellämainittujen seokset.
3. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyyttikomponentti,  
30 t u n n e t t u siitä, että atseotrooppitislaukuivauksen jälkeen kantoainekomponentti on saostettu lisäämällä orgaanista hiilivetyliuosta.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että mainittu hiilivety on heptaani.  
35
5. Menetelmä katalyyttikomponenttien valmistamiseksi sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyh-

- 1 disteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoiessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyyttikomponentti muo-
- 5 dostetaan saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu
- a) liuottamalla tai suspensoimalla magnesiumia sisältävää yhdistettä etanoliin tai veteen
- 10 b) lisäämällä liuokseen oleellisesti stökiometrinen määrä suolahappoa
- c) kuivaamalla magnesiumikomponentin etanoliliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella, ja
- 15 d) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti etanoliliuoksesta;
- reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonorina.
- 20 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiumyhdiste valitaan ryhmästä  $Mg(CH_3COO)_2$ ,  $Mg(CHOO)_2$ ,  $Mg(O-CO-C_6H_5)$ ,  $Mg(C_2H_5COO)_2$  ja niiden kidevedelliset suolat sekä edellämainittujen seokset.
- 25 7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että atseotrooppitislaukuivauksen jälkeen kantoainekomponentti saostetaan lisäämällä orgaanista hiilivetyliuosta.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
- 30 että mainittuna hiilivetyynä käytetään heptaania.
9. Jonkin patenttivaatimuksen 5-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etanoliliuoksen kuivauksen yhteydessä suoritetaan 1-15 atseotrooppitislauksjaksoa.
- 35 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukaisen katalyyttikomponentin käyttö olefiinien, erikoisesti propeenin polymeroimiseksi.

## 1 Patentkrav

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

10

a) genom upplösning eller suspendering av en magnesiumförening i etanol eller vatten

15

b) genom införing av en väsentligen stökiometrisk mängd saltsyra i lösningen

c) genom torkning av magnesiumkomponentens etanollösning genom stegvis azeotropdestillering, och

20

d) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten ur etanollösningen;

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

25

2. Katalyt Komponent enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att magnesiumföreningen är vald ur gruppen  $Mg(CH_3COO)_2$ ,  $Mg(CHOO)_2$ ,  $Mg(O-CO-C_6H_5)$ ,  $Mg(C_2H_5COO)_2$  och deras kristallvattensalter samt blandningar av ovannämnda.

30

3. Katalyt Komponent enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att bärämneskomponenten är utfälld efter azeotropdestilleringstorkningen genom tillsättning av organisk kolvätelösning.

35

4. Katalyt Komponent enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda kolväte är heptan.

- 1 5. Förfarande för framställning av katalytikomponenter för sådana poly-  
 5 risationskatalyter för alfaolefiner, vilka består av en organoaluminium-  
 förening, en yttre elektrondonor samt en fast katalytikomponent som inne-  
 håller magnesium, som erhållits under det att en fast bärämneskompo-  
 10 nenten som innehåller magnesium reagerat med en titanhalogenförening,  
 k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda katalytikomponent bildas genom  
 att bringa en fast bärämneskomponent, som framställts
- a) genom upplösning eller suspendering av en magnesiumförening i  
 10 etanol eller vatten
- b) genom införing av en väsentligen stökiometrisk mängd saltsyra i  
 lösningen
- 15 c) genom torkning av magnesiumkomponentens etanollösning genom stegvis  
 azeotropdestillering, och
- d) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten ur etanollös-  
 ningen;
- 20 att reagera med en titanhalogenförening i närvaro av en inre elektrondonor  
 eller utan elektrondonor.
- 25 6. Förfarande enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a t därav,  
 att magnesiumföreningen är vald ur gruppen  $Mg(CH_3COO)_2$ ,  $Mg(CHOO)_2$ ,  
 $Mg(O-CO-C_6H_5)$ ,  $Mg(C_2H_5COO)_2$  och deras kristallvattensalter samt bland-  
 ningar av ovannämnda.
- 30 7. Förfarande enligt patentkrav 5 eller 6, k ä n n e t e c k n a t  
 därav, att bärämneskomponenten är utfälld efter azeotropdestillerings-  
 torkningen genom tillsättning av organisk kolvätelösning.
8. Förfarande enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att  
 man som nämnda kolväte använder heptan.
- 35 9. Förfarande enligt något av patentkraven 5-8, k ä n n e t e c k n a t  
 därav, att 1-15 azeotropdestilleringsserier utförs i samband med tork-

1 ningen av etanollösningen.

10. Användning av katalytkomponenten enligt något av patentkraven 1-4 för polymerisering av olefiner, speciellt propen.

5

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 346 471 (C 08 F 4/02). Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 2 067 206 (C 08 F 4/02).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 57 601 (C 08 F 4/02), 55 856 (C 08 F 4/02). Sveitsi-Schweiz(CH) 535 797

10 (C 08 F 4/02). USA(US) 4 204 981 (C 08 F 4/02).

15

20

25

30

35