



## SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 70418  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT**

C (45) Patentti myönnetty  
Patent beviljat 10 03 1986

(51) Kv.lk./Int.Cl.<sup>4</sup> C 08 F 4/64, 10/02, 2/34

(21) Patentihakemus — Patentansökning	814100
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.12.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.12.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	25.06.82
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och ut.skriften publicerad	27.03.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	24.12.80
USA(US) 219877 Toteennäytetty-Styrkt	

- (71) Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, New York 10017, USA(US)
- (72) Burkhard Eric Wagner, Highland Park, New Jersey,  
George Leonard Goeke, Belle Mead, New Jersey,  
Frederick John Karol, Belle Mead, New Jersey,  
Kathleen Frances George, Crosslanes, West Virginia, USA(US)
- (74) Oy Borenius & Co Ab
- (54) Katalyyttinen menetelmä etyleenin polymeroimiseksi sekä menetelmässä käytetyn katalysaattorin esiseos - Katalytiskt förfarande för polymerisation av etylen samt en förblandning för den enligt förfarandet använda katalysatorn

(57) Tiivistelmä

Katalysaattoriseoksia, jotka soveltuvat suuren tiheyden omaavien etyleenipolymeraattien valmistamiseksi pienpaineisessa kaasufaasimenetelmässä siten, että etyleenin hydrautuminen on vähäistä, valmistetaan muodostamalla esiseos magnesiumiyhdisteestä, titaaniyhdisteestä ja elektroneja luovuttavasta yhdisteestä, laimentamalla tämä esiseos inertillä kantoaineella, käsittelemällä tätä laimennettua esiseosta boorihalogenidiyhdisteellä ja aktivoimalla esiseos orgaanisella alumiiniyhdisteellä.

(57) Sammandrag

Katalysatorblandning som lämpar sig för framställning av etylenpolymerat med stor täthet i ett lågtrycks-gasfasförfarande med åtföljande låg hydrering av etylen framställs genom att bilda en förblandning av en magnesiumförening, titanförening och en elektroner avgivande förening, genom att utspäda förblandningen med en inert bärare och behandla denna utspädda förblandningen med en borhalogenidförening och aktivera förblandningen med en organisk aluminiumförening.

Katalyyttinen menetelmä etyleenin polymeromiseksi sekä menetelmässä käytetyn katalysaattorin esiseos.

Katalytiskt förfarande för polymerisation av etylen samt en förblandning för den enligt förfarandet använda katalysatorn.

Keksinnön kohteena on jatkuva katalyyttinen menetelmä etyleenin homopolymeraattien tai vähintään 97 mooli-% etyleeniä ja enintään 3 mooli-% yhtä tai useampaa C<sub>3</sub>...C<sub>8</sub>-alfa-olefiinia sisältävien sekapolymeraattien valmistamiseksi, jotka polymeraatit valmistetaan rakeisina ja joiden tiheys on 0,94 g/cm<sup>3</sup>...0,97 g/cm<sup>3</sup>, ja niiden juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde on 22...32.

Etyleenin homopolymeraatteja ja sekapolymeraatteja, joilla on suuret tiheydet ja suuret sulamisindeksit, voidaan valmistaa eurooppalaisissa patenttijulkaisuissa EP 12147 ja EP 12148 selitetyllä tavalla. Näitä polymeraatteja valmistettaessa on pakko käyttää korkeita polymerointilämpötiloja ja pysyttää vedyn ja etyleenin suuri suhde reaktorissa sellaisten polymeraattien valmistamiseksi, joiden sulamisindeksit ovat suuremmat kuin 1,0 g/10 min. Valitettavasti on kuitenkin todettu, että polymerointilämpötilojen nostaminen yli noin 90 °C ja vedyn ja etyleenin suurien suhteiden käyttäminen molemmat aiheuttavat näissä menetelmissä käytettävien katalysaattoreiden aktiviteetin pienenemistä. Näitä edullisia polymeraatteja voidaan täten valmistaa ainoastaan katalysaattorin pienentyneen aktiviteetin kustannuksella.

Em. patenttijulkaisuissa EP 12147 ja EP 12148 selitetyn menetelmän eräs toinen tunnusmerkki on, että polymeroinnin aikana tapahtuu haitallisessa määrin tiettyä etyleenin hydrautumista. Tämä etyleenin hydrautuminen on erikoisen korostunut siinä tapauksessa, että käytetään lämpötiloja yli 90 °C ja vedyn ja etyleenin suuria suhteita sellaisten polymeraattien

saamiseksi, joiden sulamisindeksit ovat suuremmat kuin 1,0 g/10 min. Vaikka tämän hydrautumisen tuloksena muodostuva etaanimäärä on ensin suhteellisen pieni, tulee tämä kaasumainen materiaali vähitellen kerääntymään reaktorissa ja korvaamaan läsnä olevat reaktiiviset monomeerit. Reaktorissa olevan monomeerimäärän tämä pieneneminen johtaa katalysaattorin tuottavuuden vastaavaan pienenemiseen.

Keksinnön mukaan on todettu, että sellaisia katalysaattoriseoksia, joilla on entistä parempi lämpöstabiliteetti, ja jotka soveltuvat käytettäväksi suuren tiheyden omaavien etyleenipolymeraattien valmistamiseksi, joilla on suuret sulamisindeksit ja pienet juoksevuus- ja sulamisindeksien suhteet pienpaineisessa kaasufaasimenetelmässä, voidaan valmistaa muodostamalla esiseos magnesiumyhdisteestä, titaaniyhdisteestä ja elektroneja luovuttavasta yhdisteestä, laimentamalla tämä esiseos inertillä kantoaineella, käsittelemällä tätä laimennettua esiseosta boorihalogeeneiyhdisteellä ja aktivoimalla esiseos orgaanisella alumiiniyhdisteellä. Tällaista katalysaattoriseosta voidaan käyttää em. etyleenipolymeraattien valmistamiseksi korkeammassa lämpötiloissa kuin tähän asti on ollut mahdollista, ja samalla pysyttämällä polymeraatin tuottavuus suurena ja siihen liittyvä etyleenin hydrautuminen pienenä.

Oheinen piirustus kuvaa kaasufaasin käyttöön perustuvaa fluidaatiokerros-reaktorijärjestelmää, jossa voidaan käyttää keksinnön mukaista katalysaattorijärjestelmää.

Keksinnön mukaisen boorihalogenidiyhdisteen avulla käsiteltyinä on em. katalysaattoriseosten todettu enemmän stabiileiksi niiden joutuessa alttiiksi lämpötiloille yli 90 °C, ja menettävän vähemmän aktiviteettiaan, kun niitä käytetään tätä korkeammassa lämpötiloissa polymerointimenetelmissä, verrattuna samankaltaisiin katalysaattoriseoksiin, joita ei ole käsitelty tällä tavoin. Yllätyksellisesti on todettu, että käytettäessä tällä tavoin käsiteltyjä katalysaattoriseoksia polymerointimenetelmissä yli tai alle 90 °C, kykene-

vät nämä seokset tuottamaan polymeraatteja suuremmin tuottavuuksin, ja samalla esiintyy vähemmässä määrin etyleenin hydrautumista, kuin käytettäessä samankaltaisia käsittelemättömiä katalysaattoriseoksia.

Keksinnön mukaisten käsiteltyjen katalysaattoriseosten avulla valmistettujen etyleenipolymeraattien tiheys on noin  $0,94 \text{ g/cm}^3 \dots 0,97 \text{ g/cm}^3$ . Määrätyllä sulamisindeksillä polymeraattien tiheyttä voidaan ensikädessä säätää sillä sekamonomeerimäärällä, joka sekapolymeroidaan etyleenin kanssa. Sekamonomeerin puuttuessa etyleeni polymeroituu homopolymeraateiksi, joiden tiheys on vähintään noin  $0,96 \text{ g/cm}^3$ . Lisäämällä yhä suurempia sekamonomeerimääriä saadaan sekapolymeraatteja, joiden tiheys on yhä pienempi. Saman tuloksen saavuttamiseksi tarvittava sekamonomeerimäärä vaihtelee samoissa olosuhteissa sekamonomeeristä toiseen. Sekapolymeraattien samojen tulosten saavuttamiseksi määrätyllä tiheydellä ilmaistuna ja määrätyn sulamisindeksin tasolla tarvitaan eri sekamonomeeriä yhä suuremmin moolimäärin järjestyksessä  $C_3 > C_4 > C_5 > C_6 > C_7 > C_8$ .

Keksinnön mukaisten käsiteltyjen katalysaattoriseosten avulla valmistetut sekapolymeraatit ovat sellaisia sekapolymeraatteja, jotka sisältävät suuren mooliprosenttimäärän (vähintään 97%) etyleeniä ja pienen mooliprosenttimäärän (enintään 3%) yhtä tai useampaa alfa-olefiinia, joissa on 3...8 hiiliatomia. Näistä alfa-olefiineista, joissa ei saa olla haarautumaa minkään hiiliatomin luona, joka on lähempänä kuin neljäs hiiliatomi, mainittakoon propyleeni, buteeni-1, penteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteeni-1, hepteeni-1 ja okteeni-1. Erikoisen edullisesti käytettäviä alfa-olefiineja ovat propyleeni, buteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteeni-1 ja okteeni-1.

Homopolymeraatin tai sekapolymeraatin sulamisindeksi heijastaa sen molekyylipainoa. Suhteellisen suuren molekyylipainon omaavien polymeraattien sulamisindeksi on suhteellisen pieni. Erittäin suuren molekyylipainon omaavien etyleenipolyme-

raattien suuren kuormituksen alainen sulamisindeksi (HLMI) on noin 0,0 g/10 min, ja hyvin suuren molekyyllipainon omaavien etyleenipolymeraattien suuren kuormituksen alainen sulamisindeksi (HLMI) on noin 0,0 g/10 min...noin 1,0 g/10 min. Keksinnön mukaisten käsiteltyjen katalysaattoriseosten avulla valmistettujen polymeraattien standardi- eli normaali-kuormituksen alainen sulamisindeksi on yli noin 1,0 g/10 min...noin 100 g/10 min, edullisesti noin 2,0 g/10 min ... noin 50 g/10 min, ja suuren kuormituksen alainen sulamisindeksi (HLMI) noin 22 g/10 min...noin 2200 g/10 min. Polymeeraatin sulamisindeksi riippuu reaktion polymerointilämpötilan, polymeraatin tiheyden ja reaktiojärjestelmässä olevan vety/monomeerisuhteen yhdistelmästä. Täten sulamisindeksi suurenee polymerointilämpötilan kohotessa ja/tai polymeraatin tiheyden pienetessä ja/tai vety/monomeerisuhteen suuretessa. Vedyn lisäksi voidaan käyttää muitakin ketjunsiiirtoaineita polymeraattien sulamisindeksin suurentamiseksi vieläkin enemmän.

Keksinnön mukaisten käsiteltyjen katalysaattoriseosten avulla valmistettujen etyleenipolymeraattien juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde (MFR) on noin 22...32, edullisesti noin 25...30. Juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde on toinen keino osoittaa polymeraatin molekyyllipainon jakautumaa ( $M_w/M_n$ ). MFR-suhde, joka on rajoissa noin 22...32, vastaa  $M_w/M_n$ -suhdetta noin 2,7...4,1 ja MFR-suhde noin 25...30 vastaa  $M_w/M_n$ -suhdetta noin 2,8...3,6.

Keksinnön mukaisten käsiteltyjen katalysaattoriseosten avulla valmistettujen polymeraattien jäännöskatalysaattoripitoisuus on lausuttuna titaanimetallin miljoonasosina (ppm) pienempi kuin noin 10 ppm, kun tuottavuustaso on vähintään 100 000 kg polymeraattia titaanin kg:a kohden.

Keksinnön mukaisten käsiteltyjen katalysaattoriseosten avulla valmistetut polymeraatit ovat rakeisia materiaaleja, joiden hiukkasten keskihalkaisija on noin 0,5...1,3 mm,

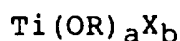
edullisesti noin 0,5...1,0 mm. Hiukkasten koko on eräs tärkeä tekijä, joka vaikuttaa mahdollisuuteen saattaa polymeeraattihiukkaset helposti fluidaatiotilaan fluidaatiokerrosreaktorissa, joka seuraavassa selitetään. Nämä rakeiset materiaalit sisältävät myös hyvin vähän hienoja hiukkasia ( $\leq 4,0\%$  polymeeraattituotteen koko määrästä) ja näiden hienojen hiukkasten koko on  $\leq 125 \mu\text{m}$ .

Keksinnön mukaisten käsiteltyjen katalysaattoriseosten avulla valmistettujen polymeeraattien irtotiheys on noin 336...512 g/l.

#### Suuren aktiviteetin omaava katalysaattori

Keksinnön mukaan käytettävän suuren aktiviteetin omaavien stabiilien katalysaattoriseosten valmistamiseksi käytettävät yhdisteet sisältävät vähintään yhden titaaniyhdisteen, vähintään yhden magnesiumyhdisteen, vähintään yhden elektroneja luovuttavan yhdisteen, vähintään yhden boorihalogenidihdisteen, vähintään yhden aktivaattoriyhdisteen ja vähintään yhden inertin kantoaineen, kuten seuraavassa on määritelty.

Titaaniyhdisteen kaava on



jossa kaavassa R tarkoittaa alifaattista tai aromaattista  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -hiilivetyradikaalia tai ryhmää  $\text{COR}'$ , jossa  $\text{R}'$  tarkoittaa alifaattista tai aromaattista  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -hiilivetyradikaalia,

X valitaan  $\text{Cl:n}$ ,  $\text{Br:n}$ ,  $\text{I:n}$  tai näiden seosten joukosta, a on 0, 1 tai 2, b on 1...4 ja  $a + b = 3$  tai 4.

Titaaniyhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai niiden yhdistelminä, ja näistä yhdisteistä mainittakoon  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti(OCH}_3\text{)Cl}_3$ ,  $\text{Ti(OC}_6\text{H}_5\text{)Cl}_3$  ja  $\text{Ti(OCOCH}_3\text{)Cl}_3$  ja  $\text{Ti(OCOC}_6\text{H}_5\text{)Cl}_3$ .

Magnesiumyhdisteen kaava on



jossa kaavassa X valitaan Cl:n, Br:n, I:n tai näiden seosten joukosta. Näitä magnesiumyhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai niiden yhdistelminä, ja niistä mainittakoon  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$  ja  $\text{MgI}_2$ . Erikoisen edullisena magnesiumyhdisteenä käytetään vedetöntä  $\text{MgCl}_2$ :a.

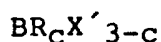
Titaaniyhdistettä ja magnesiumyhdistettä on käytettävä muodossa, joka helpottaa niiden liukenemista elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen, kuten seuraavassa selitetään.

Elektroneja luovuttavana yhdisteenä on orgaaninen yhdiste, joka 25 °C:ssa on nestemäisenä, ja johon titaaniyhdiste ja magnesiumyhdiste liukenevat. Elektroneja luovuttavat yhdisteet tunnetaan sellaisinaan tai Lewis-emäksinä.

Elektroneja luovuttavista yhdisteistä mainittakoon esimerkeinä alifaattisten ja aromaattisten karboksyylihapojen alkyylieetterit, alifaattiset eetterit, sykliset eetterit ja alifaattiset ketonit. Näistä elektroneja luovuttavista yhdisteistä käytetään edullisesti tyydyttyjen alifaattisten  $\text{C}_1\text{...C}_4$ -karboksyylihapojen alkyylieettereitä, aromaattisten  $\text{C}_7\text{...C}_8$ -karboksyylihapojen alkyylieettereitä, alifaattisia  $\text{C}_2\text{...C}_8$ -, sopivasti  $\text{C}_3\text{...C}_4$ -eettereitä, syklisiä  $\text{C}_3\text{...C}_4$ -eettereitä, sopivasti syklistä  $\text{C}_4$ -mono- tai dieetteriä, alifaattisia  $\text{C}_3\text{...C}_6$ -, sopivasti  $\text{C}_3\text{...C}_4$ -ketoneja. Erikoisen edullisesti käytetään elektroneja luovuttavina yhdisteinä metyyliformiaattia, etyyliasetaattia, butyyliasetaattia, etyylietteriä, heksyylietteriä, tetrahydrofuraania, dioksaania, asetonia ja metyyli-isobutyryliketonia.

Elektroneja luovuttavia yhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai niiden yhdistelminä.

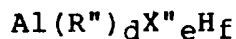
Boorihalogenidiyhdisteen kaava on



jossa kaavassa R on alifaattinen hiilivetyradikaali, jossa on 1...14 hiiliatomia, X' on Cl ja Br tai näiden seos, ja c on 0 tai 1.

Boorihalogenidiyhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai yhdistelminä, ja niistä mainittakoon  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{Cl}_2$ , jne. Erikoisen edullisesti käytetään booriyhdisteenä booritrikloridia.

Aktivaattoriyhdisteen kaava on



jossa kaavassa X'' on Cl tai OR'', R'' ja R'' voivat olla samanlaiset tai erilaiset ja ovat tyydyttyneitä hiilivetyradikaaleja, jossa on 1...14 hiiliatomia, e on 0...1,5; f on 1 tai 0; d+e+f = 3.

Näitä aktivaattoriyhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai yhdistelminä, ja niistä mainittakoon  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$  ja  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ .

Aktivaattoriyhdistettä käytetään noin 10...400, edullisesti noin 15...30 moolia titaanyhdisteen moolia kohden keksinnön mukaan käytettävän katalysaattorin aktivoimiseksi.

Kantoaineet ovat kiinteitä, hienojakoisia materiaaleja, jotka ovat inerttejä katalysaattoriseoksen muihin komponentteihin ja reaktiojärjestelmän muihin aktiivisiin komponentteihin nähden. Näistä kantoaineista mainittakoon epäorgaaniset materiaalit, kuten piin ja/tai alumiinin oksidit. Kanto-



aineita käytetään kuivina jauheina, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on noin 10...250, edullisesti noin 50...150  $\mu\text{m}$ . Nämä materiaalit ovat myös huokoisia, ja niiden pinta on  $\geq 3$ , edullisesti  $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Katalysaattorin aktiviteetti eli tuottavuus on ilmeisesti myös parempi sellaista piidioksidia käytettäessä, jonka hiukkaskoko on  $\geq 8 \text{ nm}$ , edullisesti  $\geq 10 \text{ nm}$ . Kantoaineen on oltava kuivaa, joten siinä ei saa olla absorboitunutta vettä. Kantoaine kuivataan kuumentamalla  $\geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Vaihtoehtoisesti voidaan  $\geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa kuivattua kantoainetta käsitellä noin 1...8 painoprosentilla yhtä tai useampaa edellä selitettyä alumiinialkyyliyhdistettä. Kantoaineen tällainen muuntaminen alumiinialkyyliyhdisteiden avulla antaa tulokseksi suuremman aktiviteetin omaavan katalysaattoriseoksen ja parantaa myös valmistettujen etyleeni-polymeraattien polymeraattihiukkasten morfologiaa. Muita organometallisia yhdisteitä, kuten sinkkidietyyliä voidaan myös käyttää kantoaineen modifioimiseen.

#### Katalysaattorin valmistus: Esiseoksen muodostaminen

Keksinnön mukaan käytettävä esiseos muodostetaan liuottamalla titaaniyhdiste ja magnesiumyhdiste elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen lämpötilassa, joka on noin  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ...elektroneja luovuttavan yhdisteen kiehumapiste. Titaaniyhdiste voidaan lisätä elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen ennen magnesiumyhdisteen lisäämistä tai tämän jälkeen tai samanaikaisesti. Titaaniyhdisteen ja magnesiumyhdisteen liukenemistä voidaan helpottaa sekoittamalla, ja eräissä tapauksissa keittämällä näitä molempia yhdisteitä elektroneja luovuttavassa yhdisteessä palautustislausta soveltaen. Kun titaaniyhdiste ja magnesiumyhdiste ovat lienneet, voidaan esiseos eristää kiteyttämällä tai saostamalla alifaattisen tai aromaattisen  $\text{C}_5$ ... $\text{C}_8$ -hiilivedyn, esim. heksaanin, isopentaanin tai bentseenin avulla. Kiteytynyt tai saostunut esiseos voidaan eristää hienoina, vapaasti valuvina hiukkasina, joiden keskikoko on noin 10...100  $\mu\text{m}$ , sen jälkeen, kun ne on kuivattu korkeintaan  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa.

Keksinnön mukaisia katalysaattoriseoksia valmistettaessa käytetään noin 0,5...noin 56 moolia, edullisesti noin 1...10 moolia magnesiumyhdistettä titaaniyhdisteen moolia kohden.

Katalysaattorin valmistus: Esiseoksen laimentaminen kantoaineella

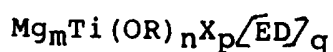
Tämän jälkeen esiseos laimennetaan inertillä kantoaineella (1) mekaanisesti sekoittamalla, tai (2) kyllästämällä tämä esiseos kantoaineeseen.

Inertti kantoaine ja esiseos sekoitetaan mekaanisesti yhteen soveltamalla tavanomaisia sekoitusmenetelmiä. Sekoitettu seos sisältää edullisesti noin 10...50 paino-% esiseosta.

Inertti kantoaine voidaan kyllästä esiseoksella liuottamalla tämä esiseos elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen ja sitten sekoittamalla kantoaine liuenneen esiseoksen kanssa siten, että tämä esiseos kyllästä kantoaineen. Tämän jälkeen liuotin poistetaan kuivaamalla  $\leq 70$  °C:ssa.

Kantoaine voidaan myös kyllästä esiseoksella lisäämällä kantoaine esiseoksen valmistukseen käytettyjen kemiallisten raaka-aineiden liuokseen elektroneja luovuttavassa yhdisteessä ilman, että esiseos eristetään tästä liuoksesta. Tämä on yksinkertaisuutensa vuoksi edullisin menetelmä. Liikamäärä elektroneja luovuttavaa yhdistettä poistetaan sitten kuivaamalla  $\leq 70$  °C:ssa.

Edellä selitetyllä tavalla sekoitetun tai kyllästetyn esiseoksen kaava on



jossa kaavassa ED tarkoittaa elektroneja luovuttavaa yhdistettä,

m on 0,5...56, edullisesti 1,5...5,0

n on 0, 1 tai 2

p on 2...116, edullisesti 6...14,

q on 2...85, edullisesti 3...10

R on alifaattinen tai aromaattinen C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-hiilivetyradi-  
kaali, tai COR', jossa R' on alifaattinen tai aromaattinen  
C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-hiilivetyradikaali, ja

X on Cl, Br, I tai niiden seos.

Kyllästetty kantoaine sisältää edullisesti noin 3...noin 50  
paino-%, varsinkin noin 10...noin 30 paino-% esiseosta.

#### Esiseoksen käsittely boorihalogenidiyhdisteellä

Sen jälkeen, kun esiseos on sekoitettu tai kyllästetty kan-  
toaineeseen, käsitellään tätä laimennettua esiseosta  
boorihalogenidiyhdisteellä. Käsittely voidaan tehdä liuot-  
tamalla boorihalogenidiyhdiste inerttiin nestemäiseen liuot-  
timeen ja lisäämällä täten saatu liuos laimennettuun esi-  
seokseen jollain sopivalla tavalla, edullisesti ja yksinker-  
taisesti upottamalla laimennettu esiseos liuokseen. Käytetyn  
liuottimen on oltava ei-polaarista, inerttiä boorihalogeni-  
dihdisteeseen ja katalysaattorin kaikkiin komponentteihin  
nähdessä ja sen on kyettävä liuottamaan boorihalogenidihdis-  
tettä mutta ei esiseosta. Polaariset liuottimet ovat epä-  
edullisia, koska ne liuottavat esiseosta samoin kuin boori-  
halogenidihdistettä ja muodostavat komplekseja näiden kans-  
sa. Tällaisten kompleksien muodostumisen välttämiseksi on  
oleellista käsitellä esiseosta boorihalogenidihdisteen ja  
ei-polaarisen liuottimen liuoksen kanssa erillisenä vaiheena  
sen jälkeen, kun esiseos on muodostettu polaarissa elek-  
troneja luovuttavassa liuottimessa.

Laimennettu esiseos voidaan haluttaessa lisätä inerttiin  
nestemäiseen liuottimeen lietteen muodostamiseksi, ennen  
kuin boorihalogenidihdiste liuotetaan tähän liuottimeen.

Tämä menetelmä on erikoisen sopiva silloin, kun käytetään kaasumaista materiaalia, kuten  $\text{BCl}_3$ :a. Tällainen kaasumainen materiaali voidaan liuottaa liuottimeen sen jälkeen, kun liete on muodostettu, saattamalla kaasu kuplimaan lietteen läpi, tai haluttaessa ensin nesteyttämällä kaasu ja sitten lisäämällä se lietteeseen. Vaihtoehtoisesti voidaan boorihalogeniidiyhdiste liuottaa inerttiin nestemäiseen liuottimeen ennen kuin se lisätään lietteeseen, tai haluttaessa suoraan lisätä kuivaan laimennettuun esiseokseen.

Boorihalogeniidiyhdisteen liuottamiseksi soveltuvista liuottimista mainittakoon hiilivetyliuottimet, mukaanluettuina substituoidut hiilivetyliuottimet, kuten isopentaani, heksaani, heptaani, tolueni, ksyleeni, nafta ja metyleenikloridi. Näitä liuottimia käytetään edullisesti yhdessä boorihalogeniidiyhdisteen kanssa sellaisin määrin, että muodostunut liuos sisältää noin 1...15 paino-% boorihalogeniidiyhdistettä.

Laimennettu esiseos käsitellään tavallisesti huoneenlämmössä boorihalogeniidiyhdisteellä. Haluttaessa voidaan käsittely kuitenkin suorittaa niinkin alhaisessa lämpötilassa kuin noin  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Boorihalogeniidia liuotettaessa lämpötila ei saa ylittää liuoksen kiehumapistettä. Joka tapauksessa on esiseoksen absorboitava riittävän paljon riittävän konsentroitua boorihalogeniidiliuosta tai kaasumaista boorihalogeniidiyhdistettä siten, että esiseos kuivauksen jälkeen sisältää noin 0,1...3,0 moolia, edullisesti noin 0,3...1,0 moolia boorihalogeniidiyhdistettä esiseoksessa olevan elektroneja luovuttavan yhdisteen moolia kohden. Tämän tuloksen saavuttamiseksi on käsittelyaikojen pituus yleensä noin 1...24 tuntia, tavallisesti noin 4...10 tuntia.

### Esiseoksen aktivointi

Jotta käsiteltyä esiseosta voitaisiin käyttää etyleenipolymeraattien valmistuksessa on tämä käsitelty esiseos ensin aktivoitava, toisin sanoen sitä on käsiteltävä riittävän suurella määrällä aktivaattoriyhdistettä esiseoksessa olevien Ti-atomien muuttamiseksi aktiiviseen tilaan.

Esiseos voidaan osittain aktivoida ennen kuin se syötetään polymerointireaktoriin. Kun esiseos osittain aktivoidaan tällä tavoin, on käytettävä riittävän paljon aktivaattoria siten, että aktivaattoriyhdisteen ja titaanin moolisuhde esiseoksessa on enintään 10:1, edullisesti noin 4:1...8:1. Tämä osittainen aktivointi suoritetaan edullisesti hiilivetyliuotinlietteessä, minkä jälkeen muodostunut seos kuivataan liuottimen poistamiseksi noin 20...80 °C:ssa, edullisesti noin 50...70 °C:ssa. Muodostunut tuote on vapaasti valuvaa kiinteää, hienojakoista materiaalia, joka voidaan helposti syöttää polymerointireaktoriin, jossa aktivointi täydennetään lisäämällä enemmän aktivaattoriyhdistettä, joka voi olla samaa tai erilaista yhdistettä.

Osittainen aktivointi voidaan haluttaessa suorittaa samassa lietteessä, jossa esiseosta käsitellään boorihalogenidiyhdisteellä.

Vaihtoehtoisesti voidaan siinä tapauksessa, että käytetään kyllästettyä esiseosta, täydellinen aktivointi suorittaa polymerointireaktorissa ilman aikaisempaa aktivointia reaktorin ulkopuolella.

Osittain aktivoitu tai kokonaan aktivoimaton esiseos ja tarvittava määrä aktivaattoriyhdistettä esiseoksen aktivoinnin täydentämiseksi syötetään edullisesti reaktoriin erillisten syöttöjohtojen kautta. Aktivaattoriyhdiste voidaan suihkuttaa reaktoriin sen liuoksena hiilivetyliuottimessa, kuten isopentaanissa, heksaanissa tai mineraaliöljyssä. Tämä liuos sisältää tavallisesti noin 2...30 paino-% aktivaatto-

riyhdistettä. Aktivaattoriyhdistettä lisätään reaktoriin sellaisin määrin, että saavutetaan lopullinen Al/Ti-mooli-suhde 10:1...400:1, edullisesti noin 15:1...30:1.

Jatkuvassa kaasufaasimenetelmässä, kuten seuraavassa selitettävässä fluidaatiokerrosmenetelmässä, syötetään reaktoriin jatkuvasti tarvittavat määrät osittain tai täydellisesti aktivoitua esiseosta ja tarvittavat määrät aktivaattoriyhdistettä, jotka tarvitaan osittain aktivoituneen esiseoksen aktivoimiseksi täydellisesti jatkuvan polymerointimenetelmän aikana niiden aktiivisten katalysaattorimäärien korvaamiseksi, jotka kuluvat loppuun reaktion aikana.

### Polymerointireaktio

Polymerointireaktio suoritetaan saattamalla yhden tai useamman monomeerin virta kaasufaasimenetelmässä, kuten seuraavassa selitettävässä fluidaatiokerrosmenetelmässä, katalysaattorimyrkkyjen, kuten kosteuden, hapen, CO:n, CO<sub>2</sub>:n ja asetyleenin pääasiallisesti puuttuessa, kosketukseen katalyyttisesti tehokkain määrin käytetyn täydellisesti aktivoituneen esiseoksen (katalysaattorin) kanssa riittävässä lämpötilassa ja paineessa polymeroitumisreaktion käynnistämiseksi.

Halutun suuren tiheyden omaavien etyleenipolymeraattien saamiseksi on enintään 3 mooli-% jotain muuta alfa-olefiinia sekapolymeroitava etyleenimonomeerin kanssa. Tästä syystä saa enintään 50 mooli-% tällaista alfa-olefiinia olla läsnä reaktoriin uudelleenkierrätetyssä monomeerikaasuvirrassa.

Kuvio 1 esittää fluidaatiokerroksen käyttöön perustuvaa reaktiojärjestelmää, jota voidaan käyttää keksinnön mukaista menetelmää sovellettaessa. Tämän kuvion mukaan reaktorissa 1 on reaktiovyöhyke 2 ja nopeuden alentamisvyöhyke 3.

Reaktiovyöhykkeessä 2 on kerros kasvavia polymeraattihiukkasia, muotoutuneita polymeraattihiukkasia ja pienehkö määrä katalysaattorihiukkasia, jotka kaikki joutuvat fluidaatiotilaan polymeroitavien ja modifioitavien kaasukomponenttien virratessa jatkuvasti täydennyskaasuna ja uudelleenkierrätettynä kaasuna reaktiovyöhykkeen läpi. Voimakkaasti liikkuvan, fluidaatiotilassa olevan kerroksen ylläpitämiseksi on kaasumassan virrattava kerroksen läpi nopeudella, joka on suurempi kuin se minimivirtausnopeus  $G_{mf}$ , joka vaaditaan fluidaatiotilan saavuttamiseksi, jolloin nopeus sopivasti on noin  $1,5 \dots 10 \times G_{mf}$  ja edullisesti noin  $3 \dots 6 \times G_{mf}$ . Lyhennettä  $G_{mf}$  käytetään kaasumassan sen minimivirtauksen osoittamiseksi, joka on tarpeen fluidaatiotilan saavuttamiseksi. (C.Y. Wen ja Y.H. Yu, "Mechanics of Fluidization" Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol. 62, siv. 100...111 (1966)).

On oleellista, että kerros aina sisältää hiukkasia paikallistuneiden "kuumien kohtien" muodostumisen estämiseksi ja hienojakoisen katalysaattorin sulkemiseksi ja jakamiseksi kautta koko reaktiovyöhykkeen. Valmistusta aloitettaessa reaktiovyöhykkeeseen tavallisesti panostetaan pohjaksi hienojakoisia polymeraattihiukkasia, ennen kun kaasuvirta käynnistetään. Nämä hiukkaset voivat olla samaa polymeraattia kuin tullaan valmistamaan tai muuta polymeraattia. Siinä tapauksessa, että käytetään muun polymeraatin hiukkasia, poistetaan nämä yhdessä haluttujen muodostuneiden polymeraattihiukkasten kanssa ensimmäisenä tuote-eränä. Vähitellen haluttua polymeraattia olevat hiukkaset korvaavat käynnistyskerroksen fluidaatiotilassa olevalla kerroksella.

Fluidaatiokerroksessa käytetty osittain aktivoitu tai kokonaan aktivoimaton esiseos varastoidaan sopivasti käyttöä varten säiliössä 4, jolloin suojakaasuna käytetään varastoituu materiaaliin nähden inerttiä kaasua, esim. tyyppiä tai argonia.

Fluidaatiotila aikaansaadaan uudelleenkierrättämällä suuri kaasumäärä kerrokseen ja sen läpi, tyypillisesti suuruusluokkaa 50 kertaa niin suuri määrä uudelleenkierrätettyä kaasua kuin täydennyskaasua.

Fluidaatiokerros näyttää yleisesti liikkuvien hiukkasten tiiviiltä massalta, joka virtaa vapaana pyörteenä kerroksen läpi puhalletun kaasun vaikutuksesta. Kerroksessa esiintyvä paineen aleneminen on yhtä suuri tai hiukan suurempi kuin kerroksen massa jaettu sen poikkileikkauksella, ja riippuu täten reaktorin muodosta.

Täydennyskaasua syötetään kerrokseen yhtä paljon kuin hienojakoista polymeraattituotetta poistetaan siitä. Täydennyskaasun koostumus määrätään kaasuanalysaattorin 5 avulla, joka on sijoitettu kerroksen yläpuolelle. Tämä analysaattori määrittää uudelleenkierrätetyn kaasun koostumuksen, ja täydennyskaasun koostumus säädetään tämän mukaan siten, että reaktiovyöhykkeessä saadaan ylläpidetyksi pääasiallisesti vakiotilassa oleva kaasuseos.

Täydellisen fluidaatiotilan saavuttamiseksi johdetaan uudelleenkierrätetty kaasu ja haluttaessa osa täydennyskaasusta kaasun palautusjohdon 6 kautta reaktoriin kerroksen alapuolella sijaitsevassa kohdassa 7. Tämän palautuskohdan yläpuolella on kaasun jakelulevy 8 kerroksen fluidaatiotilan edistämiseksi.

Kaasuvirran se osa, joka ei reagoi kerroksessa, muodostaa uudelleenkierrätetyn kaasun, joka poistetaan polymerointivyöhykkeestä, sopivasti saattamalla se virtaamaan kerroksen yläpuolella olevaan nopeuden alentamisvyöhykkeeseen 3, josta mukana kulkeutuneet hiukkaset mahdollisesti voivat pudota takaisin kerrokseen.

Uudelleenkierrätetty kaasu puristetaan sitten kokoon kompressorissa 9 ja johdetaan tämän jälkeen lämmönvaihtimen 10 läpi, jossa siitä poistetaan reaktiolämpöä, ennen kuin kaasu



johdetaan takaisin kerrokseen. Kerroksen lämpötila säädetään jatkuvassa käytössä pääasiallisesti vakioiksi jatkuvasti poistamalla reaktiolämpöä. Mitään sanottavaa lämpötilagradienttia ei näytä esiintyvän kerroksen yläosassa. Sen sijaan tulokaasun lämpötilan ja kerroksen muun lämpötilan välinen lämpötilagradientti esiintyy kerroksen pohjassa noin 15...30 cm korkeudella. Uudelleenkierrätetty kaasu palautetaan sitten reaktoriin tämän pohjan 7 luona fluidaatiokerrokseen jakelulevyn 8 läpi. Kompressorin 9 voidaan myös sijoittaa lämmönvaihtimen 10 ylävirran puolelle.

Jakelulevyllä 8 on tärkeä tehtävä reaktorin toiminnassa. Fluidaatiokerros sisältää kasvavia ja muotoutuneita hienojakoisia polymeraattihiukkasia samoin kuin katalysaattorihiukkasia. Koska polymeraattihiukkaset ovat kuumia ja mahdollisesti aktiivisia, on ne estettävä laskeutumasta, sillä siinä tapauksessa, että lepotilassa oleva massa pääsee syntymään, voi tässä massassa mahdollisesti oleva aktiivi katalysaattori jatkaa reaktiota ja aiheuttaa sulautumista. On näin ollen tärkeää kierrättää hajottavaa kaasua kerroksen läpi riittävällä nopeudella fluidaatiotilan ylläpitämiseksi koko kerroksessa. Jakelulevy 8 hoitaa tämän tehtävän, ja levynä voi olla seula, lovettu levy, lävistetty levy, "kuplakupu"-tyyppiä oleva levy, jne. Levyn elementit voivat olla kiinteitä, tai levy voi olla US-patentissa 3.298.792 selitettyä liikkuvaa tyyppiä. Riippumatta levyn rakenteesta on levyn saatettava uudelleenkierrätetty kaasu virtaamaan kerroksen pohjassa olevien hiukkasten läpi näiden hiukkasten pitämiseksi fluidaatiotilassa, ja levyn on myös kannatettava hartsihiukkasten levossa olevaa kerrosta, kun reaktori ei ole käytössä. Levyn liikkuvia elementtejä voidaan käyttää levylle tai levyyn tarttuneiden polymeraattihiukkasten irrottamiseksi.

Vetyä voidaan käyttää ketjunsiiirtoaineena keksinnön mukaisessa polymerointireaktiossa. Käytetty vedyn ja etyleenin suhde vaihtelee rajoissa noin 0...2,0 moolia vetyä kaasuvirrassa olevan monomeerin moolia kohden.

Kaasuvirrassa voi myös olla mitä tahansa katalysaattoriin ja reaktiokomponentteihin nähden inerttiä kaasua. Aktivaattoriyhdiste lisätään reaktiojärjestelmään edullisesti lämmönvaihtimen 10 myötävirran puolella. Niinpä aktivaattoriyhdiste voidaan syöttää kaasun kierrätysjärjestelmään jakelulaitteesta 11 johtoa 12 myöten.

Keksinnön mukaisten käsiteltyjen katalysaattoreiden lisäksi voidaan valmistettujen sekapolymeraattien sulamisindeksi- arvojen suurentamiseksi molekyylipainon säätö- tai ketjunsirtoaineena käyttää yhdessä vedyn kanssa yhdisteitä, joiden rakenne on  $Zn(R_a)(R_b)$ , jossa kaavassa  $R_a$  ja  $R_b$  tarkoittavat samoja tai erilaisia alifaattisia tai aromaattisia  $C_1...C_{14}$ -hiilivetyradikaaleja. Reaktorin kaasuvirrassa voidaan käyttää noin 0...100, edullisesti noin 20...30 moolia tätä sinkkiyhdistettä (laskettu Zn:nä) reaktorissa olevan titaaniyhdisteen moolia kohden (laskettu Ti:na). Sinkkiyhdiste johdetaan reaktoriin sopivasti laimeana (2...30 paino-%) liuoksena hiilivetyliuottimessa, tai absorboituneena kiinteään laimennusmateriaaliin, esim. piidioksidiin, noin 10...50 paino-% suuruisin määrin. Nämä seokset ovat usein itsestään syttyviä. Sinkkiyhdiste voidaan yksistään tai yhdessä reaktoriin lisättävän aktivaattoriyhdisteen lisämäärän kanssa lisätä ei näytetystä syöttölaitteesta, joka sijaitsee jakelulaitteen 11 vieressä.

Suurten sulamisindeksien ja pienten juoksevuus- ja sulamisindeksisuhteiden omaavien erittäin tiheiden polymeraattien valmistuksessa on käyttölämpötila edullisesti noin 90...115 °C. Kuten edellä on selitetty, ovat sen jälkeen, kun katalysaattori on tämän keksinnön mukaan käsitelty boori- halogenidiyhdisteellä, nämä polymerointimenetelmässä käytettävät katalysaattorit enemmän stabiileja, kun ne joutuvat alttiiksi yli 90 °C lämpötiloille, ja näiden katalysaattoreiden avulla voidaan valmistaa polymeraatteja suuremmin

tuottavuuksin ja etyleenin hydrautumisen tapahtuessa pienemässä määrin kuin siinä tapauksessa, että käytetään samantaisia käsittelemättömiä katalysaattoriseoksia.

Fluidaatiokerrosreaktori saatetaan toimimaan paineissa, jotka ovat enintään noin 6,9 MPa ja edullisesti noin 1...2,4 MPa, jolloin suurempien paineiden käyttäminen näissä rajoissa edistää lämmönsiirtoa, koska suurentunut paine suurentaa kaasun tilavuusyksikön lämpökapasiteettia.

Osittain aktivoitua tai kokonaan aktivoimatonta esiseosta suihkutetaan yhtä suurin määrin kuin sitä kulutetaan kerroksen kohtaan 13, joka sijaitsee jakelulevyn 8 yläpuolella. Katalysaattorin suihkuttaminen jakelulevyn yläpuolella olevaan kohtaan on keksinnön eräs tärkeä tunnusmerkki. Koska tällaisesta esiseoksesta muodostettu katalysaattori on erittäin aktiivista, voi esiseoksen suihkuttaminen jakelulevyn alapuolella olevalle alueelle johtaa siihen, että polymeroituminen alkaa jo täällä, mikä mahdollisesti johtaa jakelulevyn tukkeutumiseen. Liikkuvaan kerrokseen tehty suihkutuksen myötävaikuttaa sen sijaan katalysaattorin jakamisessa kautta koko kerroksen ja pyrkii estämään suuren katalysaattorikonentraation omaavien paikallisten kohtien muodostumista, jotka voisivat aiheuttaa "kuumien kohtien" syntymistä.

Esiseoksen suihkuttaminen reaktoriin kerroksen yläpuolella voi johtaa katalysaattorin liialliseen kulkeutumiseen uudelleenkierrätysjohtoon, jossa polymerointi voi alkaa, ja vähitellen johdon ja lämmönvaihtimen tukkeutumiseen.

Katalysaattoriin nähden inerttiä kaasua, kuten typpeä tai argonia, käytetään osittain aktivoitua tai kokonaan aktivoimattoman esiseoksen siirtämiseksi kerrokseen.

Kerroksen tuotantomäärää säädetään suihkutetulla katalysaattorimäärällä. Tuotantoa voidaan suurentaa yksinkertaisesti suurentamalla suihkutettua katalysaattorimäärää ja pienentää pienentämällä suihkutettua katalysaattorimäärää.

Koska suihkutetun katalysaattorimäärän jokainen vaihtelu tulee muuttamaan kehittyvän reaktiolämmön määrää, säädetään reaktoriin tulevan uudelleenkierrätetyn kaasun lämpötilaa ylöspäin tai alaspäin siten, että se sopeutuu kehittyvän lämpömäärän muutoksiin. Tämä varmistaa pääasiallisesti vakiolämpötilan pysyttämisen kerroksessa. Sekä fluidaatiokerroksen että uudelleenkierrätetyn kaasun jäähdytysjärjestelmän täydellinen instrumentointi on tietenkin välttämätön kerroksessa mahdollisesti tapahtuvan lämpötilan muutoksen ilmaisemiseksi siten, että koneenkäyttäjä voi sopivasti säätää uudelleenkierrätetyn kaasun lämpötilaa.

Määrätyissä käyttöolosuhteissa fluidaatiokerroksen korkeus pidetään pääasiallisesti vakiona poistamalla osa kerroksesta tuotteena yhtä suurin määrin kuin hienojakoista polymeraattituotetta muodostuu. Koska kehittyvä lämpömäärä on suoraan verrannollinen tuotteen muodostumiseen, saadaan kaasun vakionopeudella hienojakoisen polymeraatin muodostumismäärä mittaamalla kaasun lämpötilan nousu reaktorissa (tulokaasun lämpötilan ja lähtökaasun lämpötilan ero).

Hienojakoinen polymeraattituote poistetaan parhaiten jatkuvasti kohdassa 14, joka sijaitsee jakelulevyn 8 luona tai lähellä tätä, suspensiona kaasuvirran erään osan kanssa, joka tuuletetaan pois sitä mukaa kun hiukkaset laskeutuvat, jotta estettäisiin jatkuva polymeroituminen ja sintrautuminen, kun hiukkaset saavuttavat lopullisen kokoamisvyöhykkeensä. Tätä suspensiokaasua voidaan käyttää tuotteen siirtämiseksi reaktorista toiseen.

Hienojakoinen polymeraattituote poistetaan sopivasti ja edullisesti kahden ajastetun venttiilin 15 ja 16 perättäistoiminnan avulla, jotka venttiilit muodostavat erotusvyöhykkeen 17. Venttiilin 16 ollessa suljettuna on venttiili 15 avattuna siten, että kaasua ja tuotetta oleva tulppa pääsee vyöhykkeeseen 17, joka sijaitsee näiden venttiilien välillä. Tämän jälkeen venttiili 16 avataan tuotteen päästämiseksi

ulkopuoliseen talteenottovyöhykkeeseen. Tämän jälkeen venttiili 16 suljetaan odottamaan tuotteen seuraavaa talteenottoa.

Tämän jälkeen venttiili 15 suljetaan odottamaan seuraavaa tuotteen talteenottoa. Reagoimattomia monomeerejä sisältävä tuuletettu kaasu voidaan ottaa talteen vyöhykkeestä 17 johtoa 18 myöten ja jälleen puristaa kokoon kompressorissa 19 ja palauttaa suoraan tai puhdistimen 20 kautta johtoa 21 myöten kaasun uudelleenkierrätysjohtoon 6 kohdassa, joka sijaitsee ylävirran puolella uudelleenkierrätyskompressorista 9.

Fluidaatiokerrosreaktori on varustettu sopivalla tuuletusjärjestelmällä kerroksen tuulettamiseksi käynnistämisen ja käytön lopettamisen yhteydessä. Reaktorissa ei tarvita sekoitusvälineitä eikä/tai seinämien pyyhkäisyvälineitä. Kaasun uudelleenkierrätysjohdon 6 ja siinä olevien elementtien eli kompressorin 8 ja lämmönvaihtimen 10 on oltava sileäpintaista, eikä niissä saa olla tarpeettomia esteitä, jotka haittaisivat uudelleenkierrätetyn kaasun virtausta.

Keksinnön mukainen erittäin aktiivinen kannatettu katalyysaattorijärjestelmä antaa fluidaatiokerroksessa tuotteen, jonka keskimääräinen hiukkaskoko (halkaisija) on rajoissa noin 0,5...1,3 mm, sopivasti noin 0,5...1,0 mm. Polymeraattihiuksat voidaan suhteellisen helposti saattaa fluidaatiotilaan kerroksessa.

Kaasumaista monomeeria syötetään täydennysvirtana yhdessä inerttien kaasumaisten laimentimien kanssa tai ilman näitä, reaktoriin siten, että tuotos on noin 32...160 g/h/1 kerroksen tilavuutta.

Tässä käytetty sanonta raakahartsit tai -polymeraatti tarkoittaa rakeista hartsia sellaisenaan kuin se saadaan polymerointireaktorista.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön mukaista menetelmää.

Näissä esimerkeissä valmistettujen polymeraattien ominaisuudet määritettiin seuraavien koemenetelmien avulla.

Tiheys	Valmistetaan levy, joka suhditetaan tunnin ajan 120 °C:ssa tasapainokiteisyyden saavuttamiseksi, minkä jälkeen levy nopeasti jäähdytetään huoneenlämpöön. Tiheys mitataan asteikolla varustetussa mittauspylväessä ja tiheys ilmaistaan suurena g/cm <sup>3</sup> .
Sulamisindeksi (MI)	ASTM D-1238 - Ehto E: Sulamisindeksi mitataan 190 °C:ssa ja ilmaistaan suurena g/10 min.
Juoksevuusindeksi (HLMI)	ASTM D-1238 - Ehto F: Indeksini mitataan käyttämällä 10 kertaa niin suurta painoa kuin sulamisindeksikokeessa.
Juoksevuusindeksin ja sulamisindeksin suhde (MFR)	<u>juoksevuusindeksi</u> sulamisindeksi
Tuottavuus	Hartsituotteen näyte poltetaan tuhkaksi ja määritetään tuhkan painoprosenttimäärä. Koska tuhka pääasiallisesti koostuu katalysaattorista, on tuottavuus näin ollen tuotettu painomäärä polymeraattia kilogrammoina/katalysaattorin koko kulutettu määrä kilogrammoina. Tuhkan sisältämät Ti-, Mg-, B- ja Cl-määrät selvitetään alkuaineanalyysin avulla.
Irtotiheys	ASTM D-1895, menetelmä B: Hartsi kaade-

taan suppilon läpi, jonka halkaisija on noin 10 mm, 400 ml:n asteikolla varustettuun sylinteriin 400 ml:n asteikko-viivaan asti sylinteriä ravistamatta, ja punnitaan painoero.

#### Hiukkasten keskikoko

Tämä lasketaan seulomisanalyysitietojen perusteella. Mittaukset suoritetaan normin ASTM D-1921-menetelmän A mukaan käyttämällä 500 g:n näytettä. Laskelmat perustuvat seulojen pidättämiin paino-fraktioihin.

#### Esimerkki 1

##### Kantoaineen kyllästäminen esiseoksella

Mekaanisella sekoittimella varustettuun 12 litran pulloon pantiin 41,8 g (0,439 moolia) vedetöntä  $MgCl_2$ :a ja 2,5 litraa tetrahydrofuraania (THF). Tähän seokseen lisättiin tiputtaen 1/2 tunnin kuluessa 27,7 g (0,146 moolia)  $TiCl_4$ :a. Seosta lämmitettiin 60 °C:ssa 1/2 tuntia materiaalin saattamiseksi liukenemaan täydellisesti.

Viisisataa grammaa piidioksidia kuivattiin lämmittämällä 800 °C:ssa, minkä jälkeen se lietettiin 3 litraan isopentaania. Lietettä sekoitettiin, ja samalla lisättiin 15 minuutin kuluessa 142 ml alumiinitrietyyliin 20 paino-prosenttista heksaaniliuosta. Seos kuivattiin 60 °C:ssa noin 4 tuntia typpeä suojakaasuna käyttäen, jolloin saatiin kuivaa, vapaasti valuvaa jauhetta, jossa oli 4 paino-% alumiiniaalkyyliä.

Vaihtoehtoisesti piidioksidi kuivataan ja käsitellään samalla tavoin alumiinitri-n-heksyylin tai sinkkidietyyliin liuoksella käsitellyn piidioksidin saamiseksi, jossa on 4 paino-% metallialkyyliä.

Tämän jälkeen käsitelty piidioksidi lisättiin edellä valmistettuun liuokseen ja sekoitettiin 15 min. Seos kuivattiin 60 °C:ssa noin 4 tuntia tyypeä suojakaasuna käyttäen, jolloin saatiin kuiva, kyllästynyt, vapaasti valuva jauhe, jolla oli piidioksidin hiukkaskoko.

### Esimerkki 2

Esiseoksen käsittely booritrikloridilla

Viisisataa grammaa esimerkin 1 mukaisella tavalla käsiteltyä piidioksidilla kyllästettyä esiseosta lietetettiin 3 litraan isopentaania ja sekoitettiin, jolloin samalla 15 minuutin kuluessa lisättiin booritrikloridin 1 moolinen metyleenidikloridiliuos. Piidioksidilla kyllästettyä esiseosta ja booritrikloridiliuosta käytettiin sellaisin määrin, että saatiin esiseoksessa olevan boorin ja elektronia luovuttavan yhdisteen moolisuhde 0,7:1. Seos kuivattiin 60 °C:ssa noin 4 tuntia tyypeä suojakaasuna käyttäen siten, että saatiin kuiva, vapaasti valuva jauhe, jolla oli piidioksidin hiukkaskoko.

### Esimerkki 3

Esiseoksen käsittely etyyliboori-dikloridilla

Viisisataa grammaa esimerkin 1 mukaisella tavalla käsiteltyä piidioksidilla kyllästettyä esiseosta lietetettiin 3 litraan isopentaania ja sekoitettiin, jolloin samalla 15 minuutin kuluessa lisättiin siihen etyyliboori-dikloridin 10 painoprosenttinen heptaaniliuos. Piidioksidilla kyllästettyä esiseosta ja etyyliklorodikloridiliuosta käytettiin sellaisin määrin, että saatiin esiseoksessa olevan boorin ja elektronia luovuttavan yhdisteen moolisuhde 0,7:1. Seos kuivattiin 60 °C:ssa noin 4 tuntia tyypeä suojakaasuna käyttäen siten, että saatiin kuiva, vapaasti valuva jauhe, jolla oli piidioksidin hiukkaskoko.



#### Esimerkki 4

##### Osittain aktivoituneen esiseoksen valmistus

Sen jälkeen, kun esiseos oli esimerkkien 2 ja 3 mukaisella tavalla käsitelty boorihalogenidiyhdisteellä, lietettiin halutut painomäärät kumpaakin näiden esimerkkien mukaan valmistettua piidioksidiin kyllästettyä esiseosta vedettömään isopentaaniin yhdessä niin suuren aktivaattoriyhdistemäärän kanssa, että saatiin osittain aktivoituja esiseoksia, joiden Al/Ti-moolisuhteet olivat 4:1.

Kummassakin tapauksessa lietejärjestelmän sisältöjä sekoitettiin perusteellisesti huoneenlämmössä noin 15...30 min. Kumpikin liete kuivattiin  $65 \pm 10$  °C:ssa noin 4 tuntia kuivaa tyyppiä suojakaasuna käyttäen isopentaanilaimentimen poistamiseksi. Täten saatiin vapaasti valuvaa hienojakoista materiaalia, jossa oli osittain aktivoitua esiseosta, joka oli kyllästetty piidioksidin hiukkasiin, ja jolla oli piidioksidin koko ja muoto. Tämä materiaali varastoitiin kuivassa tyypessä valmiina käytettäväksi.

#### Esimerkit 5...8

Etyleenä homopolymeroitiin 4 kokeen sarjassa käyttämällä edellä selitettyä fluidaatiokerros-reaktorijärjestelmää. Polymerointireaktorin alaosan korkeus oli 3,05 m ja halkaisija 34 cm, ja yläosan korkeus oli 4,88 m ja halkaisija 60 cm.

Jokaista polymerointireaktiota jatkettiin 24 tuntia 105 °C:ssa ja noin 2,067 MPa paineessa, jolloin kaasun nopeus oli noin  $3...6 \times G_{mf}$ , tuottavuus aika- ja tilavuusyksikköä kohden oli noin 44,9...78,5 g/h/l, ja H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>-moolisuhde oli 0,35...0,42.

Ensimmäisessä polymeroinnissa (esimerkki 5) piidioksidiin kyllästetty, esimerkin 1 mukaan valmistettu esiseos syötettiin polymerointireaktoriin, johon samalla syötettiin alumiinitrietyylin 5 paino-prosenttista isopentaaniliuosta

niin, että reaktorissa saatiin täydellisesti aktivoitua katalysaattoria, jonka Al/Ti-moolisuhde oli 15:1...30:1.

Seuraavassa kolmessa polymeroinnissa (esimerkit 6...8) käsiteltiin piidioksidiin kyllästettyä, esimerkin 1 mukaisella tavalla valmistettua esiseosta ensin boorihalogenidiyhdisteellä esimerkin 2 tai 3 mukaisella tavalla, ennen kuin tämä esieos syötettiin polymerointireaktoriin. Esiseos aktivoitiin samalla tavoin kuin ensimmäisessä polymeroinnissa.

Seuraavassa taulukossa I on lueteltu jokaisessa esimerkissä sovelletut reaktio-olosuhteet, näiden esimerkkien mukaan valmistettujen polymeraattien ominaisuudet, polymeroinnin aikana tapahtunut etyleenin hydrautumismäärä ja jokaisen katalysaattorijärjestelmän tuottavuus.

Taulukko I

Esimerkki	5	6	7	8
Piidioksidin esikäsitteleminen	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>2</sub> Zn	Et <sub>3</sub> Al
Boorihalogenidiyhdiste	Ilman	BCl <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>	EtBCl <sub>2</sub>
Polymerointiolosuhteet				
aktivaattori	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> Al
lämpötila °C	105	105	105	105
paine, MPa	2,067	2,067	2,067	2,067
tuotos/aika/tilavuus-				
yksikkö (g/h/l)	44,8	78,4	65,6	67,2
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> -moolisuhde	0,42	0,36	0,35	0,39
Polymeraatin ominaisuudet				
sulamisindeksi, g/10 min.	7	8	8	9
juoksevuus- ja sulamis-				
indeksien suhde	30	27	27	26
tiheys, g/cm <sup>3</sup>	0,968	0,967	0,966	0,967
Hydrautuminen				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :n muuttumisprosentti	0,96	0,39	0,21	0,32
Tuottavuus				
kg polymeraattia/kg, Ti:a	65000	245000	350000	280000
ppm Ti:a polymeraatissa	15,5	4	2	3,5

Esimerkit 9...12

Etyleenä homopolymeroitiin 4 kokeen sarjassa käyttämällä samaa fluidaatiokerros-reaktorijärjestelmää kuin esimerkeissä 5...8.

Tässä polymerointisarjassa käytetty piidioksidiin kyllästetty esiseos valmistettiin esimerkin 1 mukaisella tavalla ja aktivoitiin osittain esimerkin 4 mukaisella tavalla, ennen kuin se syötettiin reaktoriin. Molemmissa ensimmäisissä kokeissa (esimerkit 9 ja 10) esiseosta ei käsitelty boori-halogenidiyhdisteellä ennen kuin se osittain aktivoitiin. Molemmissa seuraavissa kokeissa (esimerkit 11 ja 12) esiseosta käsiteltiin booritrikloridilla esimerkin 2 mukaisella tavalla ennen kuin se osittain aktivoitiin.

Kummassakin tapauksessa esiseos aktivoitiin täydellisesti reaktorissa lisäämällä tähän alumiinialkyylin 5 painoprosenttista isopentaaniliuosta siten, että saatiin täydellisesti aktivoitunut katalysaattori, jonka Al/Ti-moolisuhde oli 15:1...30:1.

Jokainen polymerointi suoritettiin 24 tuntia 105 °C:ssa, 2,067 MPa paineessa, jolloin kaasun nopeus oli noin 3...6 x  $G_{mf}$ , tuotos aika- ja tilavuusyksikköä kohden oli noin 52,8...80 ja H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>-moolisuhde oli 0,40...0,51.

Seuraavassa taulukossa II on yhteenvedona lueteltu jokaisessa esimerkissä sovelletut reaktio-olosuhteet, näiden esimerkkien mukaan valmistettujen polymeraattien ominaisuudet, polymeroinnin aikana tapahtuva etyleenin hydrautumismäärä, ja jokaisen katalysaattorijärjestelmän tuottavuus.

## Taulukko II

Esimerkki	9	10	11	12
Piidioksidin esikäsitteily	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> Al	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> Al
Boorihalogenidiyhdiste	Ilman	ilman	BCl <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>
Osittainen aktivointi reaktorin ulkopuolella	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> Al
Täydellinen aktivointi reaktorissa	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> Al	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al
Polymerointiolosuhteet				
lämpötila °C	105	105	105	105
paine, MPa	2,067	2,067	2,067	2,067
tuotos/aika/tilavuusyksikkö (g/h/l)	52,8	80	56	80
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> -moolisuhde	0,45	0,51	0,41	0,40
Polymeraatin ominaisuudet				
sulamisindeksi, g/10 min.	9	13	9	9
juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde	27	27	25	25
tiheys, g/cm <sup>3</sup>	0,969	-	0,967	0,967
Hydrautuminen				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :n muuttumisprosentti	2,66	1,79	1,49	1,03
Tuottavuus				
kg polymeraattia/kg,Ti:a	90000	118000	135000	210000
ppm Ti:a polymeraatissa	12	8,5	7,5	5

70418

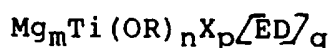
	28			
sulamisindeksi, g/10 min.	9	13	9	9
juoksevuus- ja sulamis- indeksien suhde	27	27	25	25
tiheys, g/cm <sup>3</sup>	0,969	-	0,967	0,967
Hydrautuminen				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :n muuttumisprosentti	2,66	1,79	1,49	1,03
Tuottavuus				
kg polymeraattia/kg,Ti:a	90,000	118,000	135,000	210,000
ppm Ti:a polymeraatissa	12	8,5	7,5	5

Patenttivaatimukset

1. Jatkuva katalyyttinen menetelmä etyleenin homopolymeraattien tai vähintään 97 mooli-% etyleeniä ja enintään 3 mooli-% yhtä tai useampaa C<sub>3</sub>...C<sub>8</sub>-alfa-olefiinia sisältävien sekapolymeraattien valmistamiseksi

jotka polymeraatit valmistetaan rakeisina ja joiden tiheys on 0,94 g/cm<sup>3</sup>...0,97 g/cm<sup>3</sup>, ja niiden juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde on 22...32,

siten että etyleeni tai etyleenin ja vähintään yhden C<sub>3</sub>...C<sub>8</sub>-alfa-olefiinin seos saatetaan kaasufaasi-reaktiovyöhykkeessä 90...115 °C:ssa ja enintään 6,9 MPa paineessa kosketukseen katalysaattorijärjestelmän hiukkasten kanssa, joka sisältää esiseosta, jonka kaava on



jossa kaavassa R on alifaattinen tai aromaattinen C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-hiilivetyradikaali, tai ryhmä COR', jossa R' on alifaattinen tai aromaattinen C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-hiilivetyradikaali,

X on Cl, Br, I tai niiden seos,

ED on orgaaninen, elektroneja luovuttava yhdiste, joka on alifaattisen tai aromaattisen karboksyylihapon alkyylimesteri, alifaattinen eetteri, syklinen eetteri tai alifaattinen ketoni,

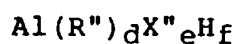
m on 0,5...56,

n on 0, 1 tai 2,

p on 2...116, ja

q on 2...85,

joka esiseos on laimennettu inertillä kantoaineella ja täydellisesti aktivoitu 10...400 moolilla aktivaattoriyhdistettä, jonka kaava on



jossa kaavassa X'' on Cl tai OR'', R'' ja R'' ovat samat tai

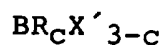
erilaiset ja tarkoittavat tyydytetyjä  $C_1...C_{14}$ -hiilivetyradikaaleja,

e on 0...1,5;

f on 1 tai 0, ja

$d + e + f = 3$

t u n n e t t u siitä, että esiseos sisältää 0,1...3 moolia boorihalogenidiyhdistettä esiseoksessa olevan elektroneja luovuttavan yhdisteen moolia kohden, jonka boorihalogenidiyhdisteen kaava on



jossa kaavassa

R on alifaattinen  $C_1...C_{14}$ -hiilivetyradikaali,

$X'$  on Cl, Br tai näiden seos, ja

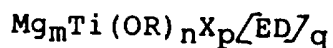
c on 0 tai 1.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esiseos sekoitetaan mekaanisesti inerttiin kantoaineeseen ja sekoitettu seos sisältää 10...50 paino-% esiseosta.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inertti kantoaine on kyllästetty esiseoksella, ja kyllästetty kantoaine sisältää 3...50 paino-% esiseosta.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1...3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inerttisenä kantoaineena on piidioksidi.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidi on modifioitu sinkkidietyyllillä.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1...5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että X ja  $X'$  ovat Cl, (ED) on tetrahydrofuraani, n on 0, m on 1,5...5, p on 6...14 ja q on 3...10.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1...6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että boorihalogenidiyhdisteenä on booritrikloridi.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1...6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että boorihalogenidiyhdisteenä on etyylibooridikloridi.

9. Esiseos, joka soveltuu sellaisen katalysaattoriseoksen komponentiksi, jonka avulla voidaan valmistaa suuren tiheyden omaavia etyleenin homopolymeraatteja ja sekapolymeraatteja paineessa, joka on pienempi kuin 6,9 MPa, ja tähän liittyvä etyleenin hydrautumisen on vähäistä, jonka esiseoksen kaava on



jossa kaavassa R on alifaattinen tai aromaattinen  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -hiilivetyradikaali, tai ryhmä  $\text{COR}'$ , jossa  $\text{R}'$  on alifaattinen tai aromaattinen  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -hiilivetyradikaali,

X on Cl, Br, I tai niiden seos,

ED on orgaaninen, elektroneja luovuttava yhdiste, joka on alifaattisen tai aromaattisen karboksyylihapon alkyyliesteri, alifaattinen eetteri, syklinen eetteri tai alifaattinen ketoni,

m on 0,5...56,

n on 0, 1 tai 2,

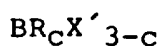
p on 2...116, ja

q on 2...85,

joka esiseos on laimennettu inertillä kantoaineella, ja joka esiseos on mahdollisesti osittain aktivoitu korkeintaan 10 moolilla aktivaattoriyhdistettä esiseoksessa olevan titaanin moolia kohden,

tunnettu siitä, että esiseos sisältää 0,1...3 moolia boorihalogenidiyhdistettä esiseoksessa olevan elektroneja luovuttavan yhdisteen moolia kohden, jonka boorihalogenidiyhdisteen kaava on





jossa kaavassa

R on alifaattinen  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -hiilivetyradikaali,

$\text{X}'$  on Cl, Br tai näiden seos, ja

c on 0 tai 1.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen esiseos, t u n n e t t u siitä, että esiseos sekoitetaan mekaanisesti inerttiin kantoaineeseen ja sekoitettu seos sisältää 10...50 paino-% esiseosta.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen esiseos, t u n n e t t u siitä, että inertti kantoaine on kyllästetty esiseoksella, ja kyllästetty kantoaine sisältää 3...50 paino-% esiseosta.

12. Patenttivaatimuksen 9, 10 tai 11 mukainen esiseos, t u n n e t t u siitä, että inerttisena kantoaineena on piidioksidi.

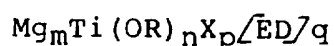
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen esiseos, t u n n e t t u siitä, että piidioksidi on modifioitu sinkkidietyylillä.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 9...13 mukainen esiseos, t u n n e t t u siitä, että X ja  $\text{X}'$  ovat Cl, (ED) on tetrahydrofuraani, n on 0, m on 1,5...5, p on 6...14 ja q on 3...10.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 9...14 mukainen esiseos, t u n n e t t u siitä, että boorihalogenidiyhdisteenä on booritrikloridi.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 9...14 mukainen esiseos, t u n n e t t u siitä, että boorihalogenidiyhdisteenä on etyylibooridikloridi.

17. Menetelmä käsitellyn esiseoksen valmistamiseksi, joka soveltuu katalyysaattoriseoksen komponentiksi, jonka avulla voidaan valmistaa suuren tiheyden omaavia etyleenin homopolymeraatteja ja sekapolymeraatteja paineessa, joka on pienempi kuin 6,9 MPa, ja tähän liittyvä etyleenin hydrautumisen on vähäistä, jonka menetelmän mukaan (A) muodostetaan esiseos, jonka kaava on



jossa kaavassa R on alifaattinen tai aromaattinen  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -hiilivetyradikaali, tai ryhmä  $\text{COR}'$ , jossa  $\text{R}'$  on alifaattinen tai aromaattinen  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -hiilivetyradikaali,

X on Cl, Br, I tai niiden seos,

ED on orgaaninen, elektroneja luovuttava yhdiste, joka on alifaattisen tai aromaattisen karboksyylihapon alkyyliesteri, alifaattinen eetteri, syklinen eetteri tai alifaattinen ketoni,

m on 0,5...56,

n on 0, 1 tai 2,

p on 2...116, ja

q on 2...85,

liuottamalla vähintään yhtä magnesiumyhdistettä ja vähintään yhtä titaaniyhdistettä vähintään yhteen nestemäiseen orgaaniseen, elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen tämän esiseoksen liuoksen muodostamiseksi elektroneja luovuttavassa yhdisteessä,

jonka magnesiumyhdisteen kaava on  $\text{MgX}_2$ ,

jonka titaaniyhdisteen kaava on  $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_b$ , jossa kaavassa a on 0, 1 tai 2, b on 1...4 ja  $a+b = 3$  tai 4,

jolloin tätä magnesiumyhdistettä, titaaniyhdistettä ja elektroneja luovuttavaa yhdistettä käytetään sellaisin määrin, että symbolien m, n, p ja q arvot täyttyvät, ja

(B) laimennetaan esiseos inertillä kantoaineella

t u n n e t t u siitä, että laimennettua esiseosta käsitellään boorihalogenidiyhdisteellä, jonka kaava on

BR<sub>c</sub>X' 3-c

jossa kaavassa

R on alifaattinen C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-hiilivetyradikaali,

X' on Cl, Br tai näiden seos, ja

c on 0 tai 1.

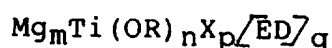
18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t -  
t u siitä, että esiseos sekoitetaan mekaanisesti inerttiin  
kantoaineeseen ja sekoitettu seos sisältää 10...50 paino-%  
esiseosta.
19. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t -  
t u siitä, että inertti kantoaine on kyllästetty esiseok-  
sella, ja kyllästetty kantoaine sisältää 3...50 paino-% esi-  
seosta.
20. Jonkin patenttivaatimuksen 17...19 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että inerttisena kantoaineena on  
piidioksidi.
21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t -  
t u siitä, että piidioksidi on modifioitu sinkkidietyyllillä.
22. Jonkin patenttivaatimuksen 17...21 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että X ja X' ovat Cl, (ED) on tet-  
rahydrofuraani, n on 0, m on 1,5...5, p on 6...14 ja q on  
3...10.
23. Jonkin patenttivaatimuksen 17...22 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että boorihalogenidiyhdisteenä on  
booritrikloridi.
24. Jonkin patenttivaatimuksen 17...22 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että boorihalogenidiyhdisteenä on  
etyylibooridikloridi.

Patentkrav

1. Kontinuerligt katalytiskt förfarande för framställning av etylenhomopolymerat eller kopolymerat som innehåller minst 97 mol-% etylen och högst 3 mol-% av en eller flere C<sub>3</sub>...C<sub>8</sub>-alfa-olefiner

vilka polymerat framställs i kornig form och har en täthet om 0,94 g/cm<sup>3</sup>...0,97 g/cm<sup>3</sup>, och ett flytbarhets-smältindexförhållande mellan 22 och 32,

varvid man bringar etylen eller en blandning av etylen och minst en C<sub>3</sub>...C<sub>8</sub>-alfa-olefin vid en temperatur mellan 90 °C och 115 °C och ett tryck om högst 6,9 MPa i en gasfas-reaktionszon i kontakt med partiklar av ett katalysatorsystem som innehåller en förblandning med formeln



i vilken formel R är en alifatisk eller aromatisk C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-kolväteradikal eller en grupp COR', där R' är en alifatisk eller aromatisk C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-kolväteradikal,

X är Cl, Br, I eller en blandning av dessa,

ED är en organisk elektroner avgivande förening, som är en alkylester av en alifatisk eller aromatisk karboxylsyra, en alifatisk eter, en cyklisk eter eller en alifatisk keton,

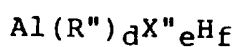
m är 0,5...56,

n är 0, 1 eller 2,

p är 2...116,

q är 2...85,

vilken förblandning är utspädd med en inert bärare och är fullständigt aktiverad med 10...400 mol av en aktivatorförening med formeln



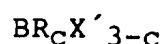
i vilken formel X'' är Cl eller OR'', R'' och R''' är lika eller olika och betecknar mättade C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-kolväteradikaler,

e är 0...1,5;

f är 1 eller 0 och

$d + e + f = 3$ ,

k ä n n e t e c k n a t därav, att förblandningen innehåller 0,1...3 mol borhalogenidförening per mol av elektroner avgivande förening i denna förblandning, vilken borhalogenidförening har formeln



i vilken formel R är en alifatisk  $C_1...C_{14}$ -kolväteradikal,

X' är Cl, Br eller en blandning av dessa, och

c är 0 eller 1.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att förblandningen blandas mekaniskt med den inerta bäraren och den blandade blandningen innehåller 10...50 vikt-% förblandning.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den inerta bäraren är impregnerad med förblandningen och den impregnerade bäraren innehåller 3...50 vikt-% förblandning.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1...3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den inerta bäraren är kiseldioxid.

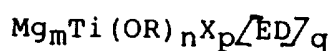
5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att kiseldioxiden är modifierad med zinkdietyl.

6. Förfarande enligt något av kraven 1...5, k ä n n e t e c k n a t därav, att X och X' är Cl, (ED) är tetrahydrofuran, n är 0, m är 1,5...5, p är 6...14 och q är 3...10.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1...6, k ä n n e t e c k n a t därav, att borhalogenidföreningen är bortriklorid.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1...6, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att borhalogenidföreningen är etyl-  
bordiklorid.

9. Förblandning som lämpar sig som komponent i en katalysa-  
torblandning som kan alstra etylenhomopolymerat och -kopoly-  
merat med hög täthet under ett tryck som är mindre än 6,9 MPa,  
med en låg åtföljande hydrering av etylen, vilken förblandning  
har formeln



i vilken formel R är en alifatisk eller aromatisk C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-  
kolväteradikal eller en grupp COR', där R' är en alifatisk  
eller aromatisk C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-kolväteradikal,

X är Cl, Br, I eller en blandning av dessa,

ED är en organisk elektroner avgivande förening, som är en  
alkylester av en alifatisk eller aromatisk karboxylsyra, en  
alifatisk eter, en cyklisk eter eller en alifatisk keton,

m är 0,5...56,

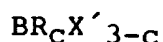
n är 0, 1 eller 2,

p är 2...116,

q är 2...85,

vilken förblandning är utspädd med en inert bärare, och vilken  
förblandning eventuellt är delvis aktiverad med högst 10 mol  
av en aktivatorblandning per mol av titan i förblandningen,

k ä n n e t e c k n a d därav, att förblandningen innehåller  
0,1...3 mol borhalogenidförening per mol av elektroner avgi-  
vande förening i denna förblandning, vilken borhalogenidföre-  
ning har formeln



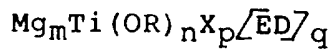
i vilken formel R är en alifatisk C<sub>1</sub>...C<sub>14</sub>-kolväteradikal,

X' är Cl, Br eller en blandning av dessa, och

c är 0 eller 1.

10. Förblandning enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k - n a d därav, att förblandningen blandas mekaniskt med den inerta bäraren och den blandade blandningen innehåller 10...50 vikt-% förblandning.
11. Förblandning enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k - n a d därav, att den inerta bäraren är impregnerad med förblandningen och den impregnerade bäraren innehåller 3... 50 vikt-% förblandning.
12. Förblandning enligt något av patentkraven 9...11, k ä n n e t e c k n a d därav, att den inerta bäraren är kiseldioxid.
13. Förblandning enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k - n a d därav, att kiseldioxiden är modifierad med zinkdietyl.
14. Förblandning enligt något av patentkraven 9...13, k ä n n e t e c k n a d därav, att X och X' är Cl, (ED) är tetrahydrofuran, n är 0, m är 1,5...5, p är 6...14 och q är 3...10.
15. Förblandning enligt något av patentkraven 9...14, k ä n n e t e c k n a d därav, att borhalogenidföreningen är bortriklorid.
16. Förblandning enligt något av patentkraven 9...14, k ä n n e t e c k n a d därav, att borhalogenföreningen är etylbordiklorid.
17. Förfarande för framställning av en behandlad förblandning som lämpar sig som en komponent i en katalysatorblandning som kan alstra etylenhomopolymerat och -kopolymerat med stor tät-  
het under ett tryck om mindre än 6,9 MPa, med en låg åtföl-  
jande hydrering av etylen, efter vilket förfarande

A) bildas en förblandning med formeln



i vilken formel R är en alifatisk eller aromatisk  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -kolväteradikal eller en grupp  $\text{COR}'$ , där  $\text{R}'$  är en alifatisk eller aromatisk  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -kolväteradikal,

X är Cl, Br, I eller en blandning av dessa,

ED är en organisk elektroner avgivande förening, som är en alkylester av en alifatisk eller aromatisk karboxylsyra, en alifatisk eter, en cyklisk eter eller en alifatisk keton,

m är 0,5...56,

n är 0, 1 eller 2,

p är 2...116,

q är 2...85,

genom att lösa minst en magnesiumförening och minst en titanförening i minst en vätskeformad organisk elektroner avgivande förening för att bilda en lösning av förblandningen i den elektroner avgivande föreningen,

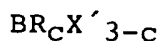
vilken magnesiumförening har formeln  $\text{MgX}_2$ ,

vilken titanförening har formeln  $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_b$ , där a är 0, 1 eller 2, b är 1...4 och  $a + b = 3$  eller 4,

varvid magnesiumföreningen, titanföreningen och den elektroner avgivande föreningen används i sådana mängder att de satisfierar värdena för symbolerna m, n, p och q, och

B) utspäder förblandningen med en inert bärare,

k ä n n e t e c k n a t därav, att man behandlar den utspädda förblandningen med en borhalogenidförening med formeln



i vilken formel R är en alifatisk  $\text{C}_1\text{...C}_{14}$ -kolväteradikal,

$\text{X}'$  är Cl, Br eller en blandning av dessa, och

c är 0 eller 1.



18. Förfarande enligt patentkrav 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att förblandningen blandas mekaniskt med den inerta bäraren och den blandade blandningen innehåller 10...50 vikt-% förblandning.

19. Förfarande enligt patentkrav 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att den inerta bäraren är impregnerad med förblandningen och den impregnerade bäraren innehåller 3... 50 vikt-% förblandning.

20. Förfarande enligt något av patentkraven 17...19, k ä n n e t e c k n a t därav, att den inerta bäraren är kiseldioxid.

21. Förfarande enligt patentkrav 20, k ä n n e t e c k n a t därav, att kiseldioxiden är modifierad med zinkdietyl.

22. Förfarande enligt något av patentkraven 17...21, k ä n n e t e c k n a t därav, att X och X' är Cl, (ED) är tetrahydrofuran, n är 0, m är 1,5...5, p är 6...14 och q är 3...10.

23. Förfarande enligt något av patentkraven 17...22, k ä n n e t e c k n a t därav, att borhalogenidföreningen är bortriklorid.

24. Förfarande enligt något av patentkraven 17...22, k ä n n e t e c k n a t därav, att borhalogenföreningen är etylbordiklorid.

#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: EP 12 147 (C 08 F 10/02),  
12 148 (C 08 F 10/02). Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)  
2 752 577 (C 08 F 10/00).  
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 209 601 (C 08 F 4/02),  
4 239 650 (C 08 F 4/64).

70418

