



**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

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

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLAGNINGSSKRIFT**

**87575**

**C (17) Patenttijdeligt utly**  
**Patent publicerat 25 01 1993**

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

**C 08F 4/655, 10/00**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	<b>900842</b>
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	<b>20.02.90</b>
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	<b>20.02.90</b>
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	<b>21.08.91</b>
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	<b>15.10.92</b>

(71) Hakija - Sökande

**1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)**

(72) Keksijä - Uppfinnare

**1. Palmqvist, Ulf, Hansatie 2, 06150 Porvoo, (FI)**  
**2. Leinonen, Timo, Massatie 8, 06750 Tolkkinen, (FI)**  
**3. Tervonen, Jari, Yrttikuja 4, 06100 Porvoo, (FI)**  
**4. Husso, Yrjö, Louhentie 28, 04230 Kerava, (FI)**

(74) Asiamies - Ombud: **Forssén & Salomaa Oy**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä Ziegler-Natta katalysaattorin valmistamiseksi, menetelmä polyolefiinin valmistamiseksi käyttämällä tätä katalysaattoria sekä näillä menetelmillä valmistetut tuotteet**

**Förfarande för framställning av en Ziegler-Natta katalysator, förfarande för framställning av polyolefin genom att använda sig av denna katalysator samt produkter som framställts med detta förfarande**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

**FI C 75849 (C 08F 210/16), FI C 75846 (C 08F 10/00), EP A 50477 (C 08F 210/16),  
EP A 253625 (C 08F 210/14), EP A 125910 (C 08F 10/14), GB A 2189252 (C 08F 4/00)**

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä Ziegler-Natta-katalysaattorin valmistamiseksi, jossa menetelmällä suoritetaan esipolymerisointi saattamalla donorilla ja Al-alkyyllillä aktivoitu siirtymämetalliyhdiste, joka siirtymämetalli kuuluu alkaliainien jaksoittaisen järjestelmän ryhmiin IV-VI, kontaktiin  $\alpha$ -olefiinin kanssa stabiiliin hiukkasmuotoisen esipolymeetin saamiseksi. Esipolymerisointi suoritetaan tuomella mainittuna  $\alpha$ -olefiinina kaasumaisista 4-metyyli-1-penteenillä korkeassa lämpötilassa kontaktiin mainitun aktivoitun katalysaattorisysteemin kanssa, jonka korkean lämpötilan ansiosta katalysaattoripeti fluidisoituu ja katalysaattorin polymerisoimaton ja pienimmät hiukkaskaat omaavat osat poistuvat kaasuvirtauksen kanssa, jolloin saadaan stabiili katalysaattori, jonka hiukkasjakauma on pieni. Keksinnön kohteena on myös menetelmä polyolefiinien valmistamiseksi esipolymerisoidun Ziegler-Natta-katalysaattorin avulla.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en Ziegler-Natta-katalysator, vid vilket förfarande man utför en förpolymerisation genom att bringa en övergångsmetallförening som aktiverats med donor och Al-alkyl, vilken övergångsmetall hör till grupperna IV-VI av grundämnena i det periodiska systemet, i kontakt med en  $\alpha$ -olefin för att erhålla en stabil förpolymer i partikelform. Förpolymerisationen utförs genom att som nämnda  $\alpha$ -olefin införa gasformig 4-metyli-1-penten i hög temperatur i kontakt med nämnda aktiverade katalysatorsystem, varvid katalysatorbedden fluidiserar tack vare den höga temperaturen. Den icke-polymeriserade delen och de mindre partikelstorlekarna av katalysatorn avgår med gasströmmen, varvid man erhåller en stabil katalysator med smal partikelfördelning. Uppfinningen avser också ett förfarande för framställning av polyolefiner med hjälp av den förpolymeriserade Ziegler-Natta-katalysatorn.

Menetelmä Ziegler-Natta katalysaattorin valmistamiseksi, menetelmä polyolefiinin valmistamiseksi käyttämällä tätä katalysaattoria sekä näillä menetelmillä valmistetut tuotteet  
Förfarande för framställning av en Ziegler-Natta katalysator,  
5 förfarande för framställning av polyolefin genom att använda sig av denna katalysator samt produkter som framställts med detta förfarande

10

Keksinnön kohteena on menetelmä Ziegler-Natta-katalysaattorin valmistamiseksi, jossa menetelmässä suoritetaan esipolymerisointi saattamalla donorilla ja Al-alkyyllillä aktivoitu siirtymämetalliyhdiste, joka siirtymämetalli kuuluu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV-  
15 VI, kontaktiin  $\alpha$ -olefiinin kanssa stabiilin hiukkasmuotoisen esipolymerin saamiseksi.

20

Lisäksi keksinnön kohteena on menetelmä polyolefiinien valmistamiseksi esipolymerisoidun Ziegler-Natta-katalysaattorin avulla, jossa menetelmässä esipolymerisointi suoritetaan saattamalla donorilla ja Al-alkyyllillä aktivoitu Ziegler-Natta katalysaattori kontaktiin  $\alpha$ -olefiinin kanssa stabiilin hiukkasmuotoisen esipolymerin saamiseksi sekä menetelmällä valmistettu polyolefiini.

25

Sellaiset katalysaattorisysteemit  $\alpha$ -olefiinien polymerisoimiseksi ja kopolymerisoimiseksi, jotka tunnetaan Ziegler-Natta-katalysaattoreina, saadaan yhdistelemällä toisaalta katalysaattori, joka on sellaisen siirtymämetallin yhdiste, joka kuuluu periodisen systeemin ryhmiin IV, V tai VI ja toisaalta kokatalysaattori, joka on mainitun taulukon ryhmien I-III metallin organometalliyhdiste. Eniten käytettyihin yhdisteisiin kuuluvat halogenisoidut titaanijohdannaiset sekä alkyylialumiiniyhdisteet tai alkyylialuminikloridit.

30

35

Tiedetään, että näiden katalysaattoreiden ominaisuuksia voidaan parantaa, jos mainittuja siirtymämetalliyhdisteitä käytetään jonkin kiinteän mineraalisynteesin kanssa. Tätä kiinteää yhdistettä käytetään usein mainittujen siirtymämetalliyhdisteiden kantajana.

Kantajana käytettäviä mineraaliryhdisteitä ovat mm. magnesium- ja titaanioksidit, alumiinisilikaatti ja magnesiumkloridi.

- 5 On tunnettua, että voidaan polymerisoida  $\alpha$ -olefiinia kaasufaasissa, esim. fluidisoidussa petireaktorissa, jossa kiinteä polymeeri, joka muodostuu, pidetään fluidisoituneessa tilassa nousevan kaasuvirran avulla, joka sisältää polymerisoitavat  $\alpha$ -olefiinit. Reaktorista lähtevä kaasuseos jäädytetään yleensä ennen jälleekierrätystä reaktoriin
- 10 lisätyllä  $\alpha$ -olefiinimäärällä. Polymerisointi voidaan suorittaa Ziegler-Natta-tyyppisen katalysaattorisysteemin avulla, joka viedään jatkuvasti tai puolijatkuvasti fluidisoituun petireaktoriin. Polymeerin poisto voidaan myös suorittaa jatkuvasti tai puolijatkuvasti. On myös tunnettua, että voidaan käyttää hyvin aktiivisia katalysaattorisysteemejä, jotka käsittävät magnesiumiin ja siirtymämetalleihin perustuvia
- 15 katalysaattoreja. Hiukkaskoon ja hyvin suuren aktiivisuuden takia nämä katalysaattorit joskus viedään fluidisoituun petipolymerisointireaktioon esipolymeerin muodossa.
- 20 Ziegler-Natta-tyyppisten katalysaattorien esikäsittely propyleenillä on tunnettua alalla. Esikäsittely suoritetaan yleensä katalysaattorin stabilisoimiseksi. Katalysaattorin aktivoinnin jälkeen katalysaattori on nimittäin helposti hajoava eikä kestä pitempiä aikoja stabilisoimatta.
- 25 Tunnetuissa menetelmissä polyolefiinien valmistuksessa siirtymämetallihalidikatalysaattorien, kuten titaanihalidin, läsnäollessa polymeerihiukkaset ovat olennaisilta osiltaan katalysaattorihiukkasten kopioita.
- 30 Esim. US-patentissa 4 431 569 valmistetaan ei-hajoava aktiivinen Ziegler-tyyppinen titaanikloridikatalysaattori, joka saadaan pelkistämällä titaanitetrakloridi titaanitrikloridiksi orgaanialumiiniryhdisteen läsnäollessa matalassa lämpötilassa, saattamalla titaanidikloridituote kontaktiin  $\alpha$ -olefiinin kanssa titaanitrikloridin saamiseksi ja tämän
- 35 jälkeen käsittelemällä esipolymerisoitu titaanidikloridi klooratulla hiilivedyllä. Tässä julkaisussa esipolymerisointi suoritetaan lämpöti-

lassa noin 0°C-100°C, edullisesti lämpötilassa 30°C-40°C.  $\alpha$ -olefiini, joka voi olla esim. 4-metyyli-1-penteeni lisätään sopivassa hiilivetyliuottimessa. US-patentti 4 543 400 on toinen esimerkki tekniikan tasta, jossa esipolymerisointi 4-metyyli-1-penteenillä suoritetaan alhaisessa lämpötilassa hiilivetyliuottimessa. Sama pätee EP-patenttihakemukseen 11 914. Myös EP-patenttihakemuksessa 263 718 prepolymerisointi  $\alpha$ -olefiinillä tapahtuu hiilivetyliuottimessa lämpötila-alueella -40-80°C, edullisesti -20-40°C. JP-patentti 61 151 204 esittää menetelmän, jossa olefiinia prepolymerisoidaan 4-metyyli-1-penteenin avulla ja jossa pääpolymerisoinnissa käytetään samaa tai eri olefiinia. Esipolymerisointi suoritetaan nestefaasissa.

Nykyään käytettyjen esipolymeerien yhteydessä ongelman on muodostanut keskimääräinen halkaisija, joka on liian pieni ja/tai hiukkaskokojakautuma, joka on liian leveä, jotta voitaisiin käyttää tarpeeksi suuria fluidisointinopeuksia, jos halutaan välttää katalyysaattorihiukkasten pääsy fluidisoidun pedin ulkopuolelle.

US-patentissa 4 721 760 pääpolymerisointi suoritetaan kaasufaasissa edellä olevien ongelmien poistamiseksi. US-patentissa 4 721 763, jossa polyolefiinien valmistuksen ensimmäisessä vaiheessa saatetaan kontaktiin yksi tai useampi  $\alpha$ -olefiini Ziegler-Natta-tyyppisen katalyysaattorisysteemin kanssa, joka toisaalta käsittää kiinteän katalyysaattorin, joka on hiukkasmuodossa ja sisältää halogeenimagneesiumsiirtymämetalliatomeja, jotka kuuluvat ryhmiin IV, V ja VI ja toisaalta kokatalyysaattorin, joka muodostuu mainitun taulun ryhmien I-III metallien orgaanometalliyhdisteestä esipolymeerin saamiseksi kiinteiden hiukkasten muodossa ja toisessa vaiheessa mainittu esipolymeeri saatetaan kontaktiin yhden tai useamman  $\alpha$ -olefiinin kanssa polymerisointi- tai kopolymerisointiolosuhteissa kaasufaasissa fluidisoidun pedin avulla, jolloin saadaan  $\alpha$ -olefiinien polymeeri tai kopolymeeri suoraan polymeerimuodossa.

US-patentin 4 721 763 mukainen esipolymeeri sisältää hiukkasia, joiden keskimääräinen halkaisija on 80-300 mikronia ja hiukkaskokojakauma on sellainen, että massan keskimääräinen halkaisija  $D_m$  suhteessa numeeri-

seen keskimääräiseen halkaisijaan  $D_n \leq 3$ . US-patentin 4 721 763 mukaan esipolymerisointi suoritetaan kahdessa vaiheessa: Ensimmäinen esipolymerisointivaihe suoritetaan suspensiossa nesteväliaineessa. Toinen esipolymerisointivaihe voi tapahtua joko suspensiossa nesteväliaineessa tai kaasufaasissa.

US-patentin 4 721 763 toinen esipolymerisointivaihe tapahtuu lämpötilassa 60°C-80°C. Esipolymerisointivaiheen fluidisoidussa esipetissä ainoastaan osa  $\alpha$ -olefiineista polymerisoituu kopolymerin kontaktissa polymeerihiukkasten kanssa. Se  $\alpha$ -olefiinien osa, joka ei ole polymerisoitunut, poistuu fluidisoidusta pedistä ja ohittaa jäähdytysjärjestelmän, jonka on tarkoitus poistaa reaktioiden aikana tapahtunut lämpö ennen kuin se taas jälleekierrätetään fluidisoituun petiin.

Erilaisia sinänsä tunnettuja tapoja on olemassa esipolymerin saamiseksi, jonka hiukkaskokojakauma on tietty. Tässä US-patentissa joudutaan käyttämään tällaisia ennestään tunnettuja seulonta- ja raefraktiointimenetelmiä kaasuvirran tai nestevirran avulla tai sitten käytetään magnesiumiin perustuvaa kantajaa. US-patentin 4 721 463 systeemissä katalysaattorisysteemin monomeeri on sama kuin varsinaisessa polymerisoinnissa.

GB-patenttijulkaisussa 2 189 252 voidaan valmistaa Ziegler-Natta-katalysaattorikoostumus, joka sisältää parafiinista hiilivetyä, joka voidaan tuottaa esipolymerisoimalla sama monomeeri kuin varsinaisessa polymerisoinnissa ja joka voidaan suorittaa hiilivetyliuotuksessa tai kaasufaasissa.

Esipolymerisointivaihe olisi edullisinta suorittaa kaasufaasissa, jolloin saadaan tasainen katalysaattori. Kaasufaasi toimii seulana siten, että katalysaattori saa pienen hiukkaskokojakauman ja tulee näin stabiilimmaksi. Kaasufaasin käyttämisen ongelmana on kuitenkin se, että katalysaattori tuhoutuu helposti. Täten sitä on aikaisemmin voitu käyttää ainoastaan silloin, kuin varsinainen polymerisointi on suoritettu samalla monomeerilla kuin esipolymerisointi. On voitu käyttää ainoas-

taan alhaista lämpötilaa kaasufaasisesipolymerisoinnista, muuten katalysaattori on tuhoutunut.

5 Tämän keksinnön tarkoituksena on menetelmä, jossa esipolymerisointi voidaan suorittaa kaasufaasissa korkeassa lämpötilassa niin, että saadaan stabiili katalysaattori, joka ei tuhoa ja joka voidaan säilyttää kauemmin, jonka ansiosta varsinainen polymerisointi voidaan suorittaa eri monomeerillä kuin esipolymerisointi.

10 Näiden päämäärien saavuttamiseksi keksinnön mukainen menetelmä Ziegler-Natta-katalysaattorin valmistamiseksi on pääasiassa tunnettu siitä, että esipolymerisointi suoritetaan tuomalla mainittuna  $\alpha$ -olefiinina 4-metyyli-1-penteeniä kaasumaisena yli 70°C:n lämpötilassa kontaktiin mainitun aktivoitun katalysaattorisysteemin kanssa, jonka korkean lämpötilan ansiosta katalysaattoripeti fluidisoituu ja katalysaattorin polymerisoimaton ja pienimmät hiukkaskoot omaavat osat poistuvat kaasuvirtauksen kanssa, jolloin saadaan stabiili katalysaattori, jonka hiukkasjakauma on pieni.

20 Keksinnön mukainen katalysaattori on puolestaan pääasiassa tunnettu siitä, että sen hiukkaskokojakautuma on 10-70 mikronia.

Keksinnön mukainen menetelmä polyolefiinien valmistamiseksi on pääasiassa tunnettu siitä, että

25 a) esipolymerisointi suoritetaan tuomalla mainittuna  $\alpha$ -olefiinina 4-metyyli-1-penteeniä kaasumaisena yli 70°C:n lämpötilassa kontaktiin mainitun aktivoitun katalysaattorisysteemin kanssa, jolloin saadaan stabiili katalysaattori, jonka jälkeen

30 b) varsinainen polymerisointi suoritetaan vaiheessa a) saadun katalysaattorin avulla polyolefiinin saamiseksi.

35 Keksinnön mukainen polyolefiini on puolestaan pääasiassa tunnettu siitä, että se on polypropyleeni.

Keksinnön edullisilla suoritusmuodoilla on alivaatimusten mukaiset tunnusmerkit.

5 Keksinnön mukainen menetelmä poikkeaa selvästi muista patenttikirjallisuudessa esiintyvistä esipolymerisointikeksinnöistä. Esipolymerointia ei ole ennen tehty kaasufaasissa siten, että on saatu stabiili katalyysaattori, joka voidaan säilyttää. Esipolymerisointi kaasufaasissa antaa mahdollisuuden säätää erittäin joustavasti esipolymeroitumisastetta eli polymeeri/katalyyttisuhdetta esipolymeroidussa katalyytissä. Keksinnön  
10 mukaista menetelmää voidaan myös käyttää erotettaessa hienoin jae katalyytistä eli kaventamaan partikkelikokojakaumaa jo esipolymerointivaiheessa. Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan kuivaa, irtonaista ja hyvin juoksevaa ja mekaanisesti kestävästä esipolymeroitua katalyyttiä eli ts. tuotetta ei tarvitse enää kuivata. Keksinnön mukaisella mene-  
15 telmällä valmistettu polypropeeni, joka on valmistettu kaasufaasissa esipolymeroidulla katalyytillä, on voimakkaasti orientoitunut. Sillä on epätavallisen edulliset orientaatio-ominaisuudet.

20 Seuraavassa esitetään keksinnön mukaiset menetelmät yksityiskohtaisesti kuvion avulla, jota ei ole tarkoitettu rajoittamaan keksintöä.

Piirustuksen kuvio 3 esittää laitteistoa, jolla esipolymerointi suoritetaan. Kuvio 3 on kaasufaasi esipolymerointilaitteistossa, jota on yleisesti merkitty viitenumerolla 1. Reaktoria on merkitty viitenumerolla 2, höyrystysputkea viitenumerolla 3. Laitteistoon kuuluu myös  
25 sintteri, joka on merkitty viitenumerolla 4 ja öljyhaude, jota on merkitty viitenumerolla 5. Katalyyttiä 6 on reaktorin pohjalla. Ruiskun 7 avulla tuodaan 4-metyyli-1-penteeniä lämmitetyn typpikaasun 8 kautta putken 9 läpi katalyysaattoriin. Putkea 9 lämmitetään lämmityselementillä 10. Koko systeemiä lämmitetään korkeaan lämpötilaan lämmityselementillä 11.

35 Differentiaalisella scanning kalorimetrialla (DSC) saadaan standardimenetelmällä tavallisesti homopolypropeenilaaduille yksi sulamislämpötila. Tällä keksinnön mukaisella esipolymerointimenetelmällä on mahdollista saada aikaan sellainen esipolymeroitu katalyytti, että sillä

saadaan polypropeenia, jolla on selvästi kaksi eri sulamispiikkiä. Röntgenspektrien perusteella polymeeri on orientoitunutta  $\alpha$ -polypropeenia. Orientoituminen vaikuttaa polymeerin ominaisuuksiin. DMTA-käyrien perusteella polymeerien mekaanisista ominaisuuksista jäykkyys pienenee.

#### Esimerkit 1-5

Ziegler-Natta-tyyppinen titaani katalyytti valmistettiin seuraavasti:

1,5 l typetettyyn ja sekoittimella varustettuun lasireaktoriin laite-  
taan  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ :a (missä  $n = 2-5$ ) 0,1 mol  $\text{MgCl}_2$ :ksi laskettuna. Lisätään 150 ml heptaania ja jäädytetään  $-15^\circ\text{C}$ , jonka jälkeen  $\text{TiCl}_4$ :a lisätään 300 ml ja annetaan lämmitä huoneen lämpötilaan. Lisätään donori (di-isobutyyliftalaatti) ja lämpötila nostetaan  $110^\circ\text{C}$ :een. 1 tunnin kuluttua liuos poistetaan ja lisätään 300 ml  $\text{TiCl}_4$ :a. Lämpötila pidetään  $110^\circ\text{C}$ :ssa ja tunnin kuluttua liuos poistetaan ja seuraavaksi katalyytti pestään viisi kertaa kuumalla ( $80-90^\circ\text{C}$ ) heptaanilla ja kuivataan typpi-  
virrassa. Tällä tavoin valmistettu katalyysaattori sisältää 2-3 % titania Ti, 13-17 % magnesiumia Mg, 15-25 % DIBP:a ja 50-60 % klooria Cl. Saatu katalyytti aktivoitiin syöttämällä sitä 2-3 g (katso tarkka määrä taulukosta 1) reaktoriin 2 pentaanilietteessä yhdessä alumiinialkyylin ja donorin kanssa. Hetken (5 min.) kuluttua typpikuplituksen jälkeen liuos painettiin typen avulla pois. Katalyytti kuivattiin antamalla lämpimän typen virrata sen läpi alhaalta ylöspäin.

Esipolymerointivaihe suoritettiin syöttämällä 4-metyyli-1-penteeniä ruiskulla höyrystymisputkeen 3, josta se kulkeutui lämmitetyn typen 8 kanssa reaktorin 2 alaosassa 6 olevan sintterin 4 läpi katalyyttikerrokseen 6, missä osa höyrystä polymeroitui ja osa poistui kaasuvirran mukana ulos. Kaasun virtausnopeus säädettiin niin suureksi, että katalyyttikerros leijui. Koska osa katalyytistä eli sen hienoin jae pyrki karkaamaan reaktorista, voidaan tätä menetelmää käyttää myös katalyytin partikkelikokojakauman kaventamiseen. Katalyytti, jolla ei ole hienoja jakeita eli sen partikkelikokojakauma on kapea, on selvästi edullisempi polymeroitaessa kaasufaasireaktorissa.



4-metyyli-1-penteeniä syötettiin keskimäärin 50 ml. Tämä tarkoittaa sitä, että monomeerikonsentraatio reaktorissa oli erittäin pieni, joten kierrättämällä pelkästään kuumennettua 4-metyyli-1-penteenihöyryä, päästään suurempaan polymeroitumisasteeseen. Esipolymeroitumisastetta voidaan joustavasti säätää ja muuttaa esipolymeroinnissa käytetyn kaasuseoksen kompositiota eli vaihtamalla esipolymerointimonomeerin (4-metyyli-1-penteeni) ja inertin kaasun ( $N_2$ ) suhteellisia määriä ja kaasuseoksen virtausnopeutta. Samoin esipolymerointiaika vaikuttaa esipolymeroitumisasteeseen.

Katalyytti oli esipolymeroinnin jälkeen kuivaa ja helposti käsiteltävää ja mekaanisesti kestäväää.

Esipolymerointilämpötila oli 75-130°C ja aika 10-15 min. Katalyyttiä käytettiin 2-3 g. Donorina käytettiin difenyylidimetoksisilaania (DPDMS), mutta donoreiksi sopivat myös: 1,8-kineoli tai fenyylitrietoksisilaani (FES).

Varsinainen polymerointi suoritettiin 2 l:n reaktorissa, johon laitettiin 1,2 l heptaania. Käytettiin Al/Ti = 100 ja Al/donori = 20. Käytetty alkyyli oli tri-isobutyylialumiini, mutta alkyylinä voidaan käyttää myös trietyyli- tai trioktyylialumiinia (TEA tai TOA). Valmistetusta alumiinialkyyli-donoriheptaaniliuoksesta (50 ml) puolet eli 25 ml siirrettiin ruiskulla reaktoriin. Punnittiin n. 50 mg esipolymeroitua katalyyttiä septumipulloon, josta se huuhdeltiin alumiinialkyylin ja donorin heptaaniliuoksella (toinen puoli eli 25 ml) syöttöastian, jolla se syötettiin polymerointireaktoriin. Polymerointiolosuhteet olivat: propeeniosapaine 10 bar, vetyosapaine 0,3 bar, lämpötila 70°C ja polymerointiaika 3 tuntia.

Taulukossa 1 on esitetty esipolymerointiesimerkkien 1-5 olosuhteet. Taulukossa 2 on esitetty vastaavat polymerointitulokset (selostus, miten polymerisoinnit suoritettiin) ja taulukossa 3 vastaavasti moolimassat, differentiaali scanning calorimetri-tuloksia ja röntgendiffraktio-tuloksia.

Taulukko 1. Esipolymerointiesimerkkien 1-5 olosuhteet. Alkyyliä TIBA ja donorina DPDMS. Esipolymerointaika oli 15 min.

5

N:o	Katal. g	Al/Ti moolisuhde	Al/D moolisuhde	T (°C)	Painonnousu %	
1	3,0	1	1	70	100	
10	2	2,0	5	1	75	50
3	2,1	5	5	90	30	
4	2,2	5	5	110	15	
5	2,1	5	5	130	10	

15

Taulukko 2. Esimerkkien 1-5 polymerointitulokset propeenin slurry-polymeroinneista.

20

N:o	Aktiivisuus kg PP/g alkup.kat	Isotaktisuus %	Bulkkitiheys g/cm <sup>3</sup>	Sulaindeksi g/10 min	
1	1,8	94,3	0,41	45,2	
2	1,5	92,4	0,43	56,4	
25	3	4,0	95,1	0,47	6,9
4	1,0	91,0	0,44	5,7	
5	0,7	92,4	0,46	7,5	

30

Taulukko 3. Esimerkkien 1-3 moolimassat, DSC-tuloksia ja Rtg-tulokst. DSC-tuloksissa kaksi sulamislämpötilaa.

35

N:o	$M_w$	$M_w/M_n$	DSC			Rtg
			Kiteytyminen	Sulaminen	Kiteisyys	
			Tc(°C)	Tm(°C)	%	
1	193 000	5,0	112,5	155/162	40,0 %	$\alpha$ -PP, orientoitunut
2	202 000	4,8	-	157/163	43,9 %	-"-
3	392 000	6,2	116,3	152/162	47,2 %	-"-

5

10

Esimerkkien esipolymeroimattoman katalysaattorin hiukkaskokojakautuma oli 10-70 mikronia. Esimerkissä 1 esipolymeroidun katalysaattorin hiukkaskokojakauma oli 30-70 mikronia.

15

Esimerkkejä 1 ja 2 vastaavista polymeereistä otettujen DSC-käyrien kuvista havaitaan selvästi kaksi sulamislämpötilaa. Kuvassa 1 on näyte n:o 1 (PC55/8) ja kuvassa 2 on näyte n:o 2 (PC63/13).

20

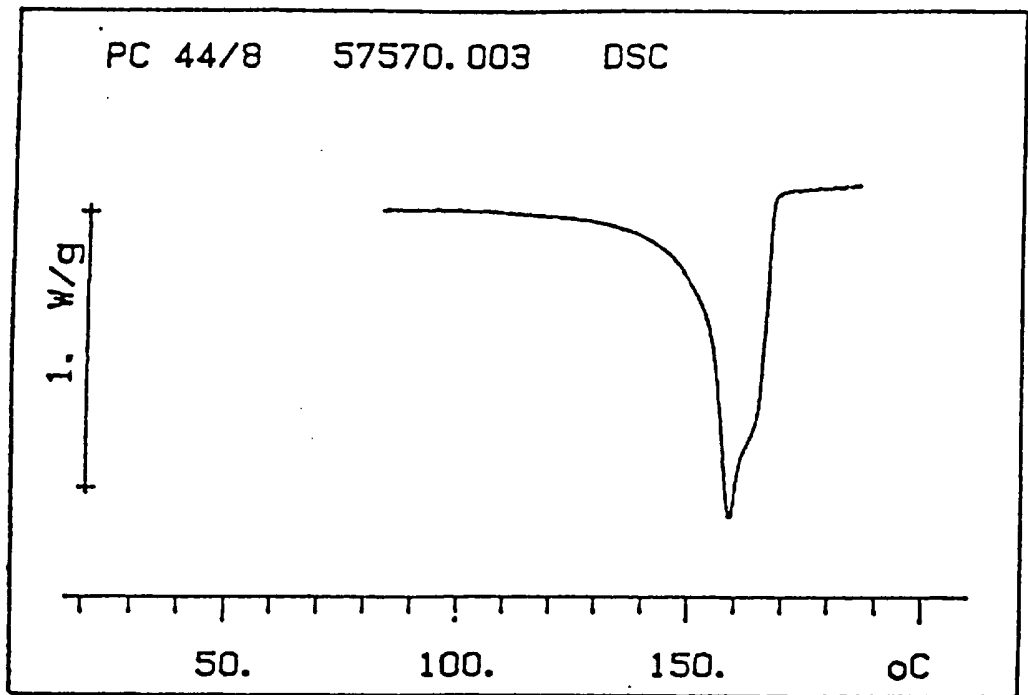
Seuraavassa esitetään patenttivaatimukset, joiden määrittelemän keksinnön puitteissa yksityiskohdat voivat vaihdella.



5

10

15



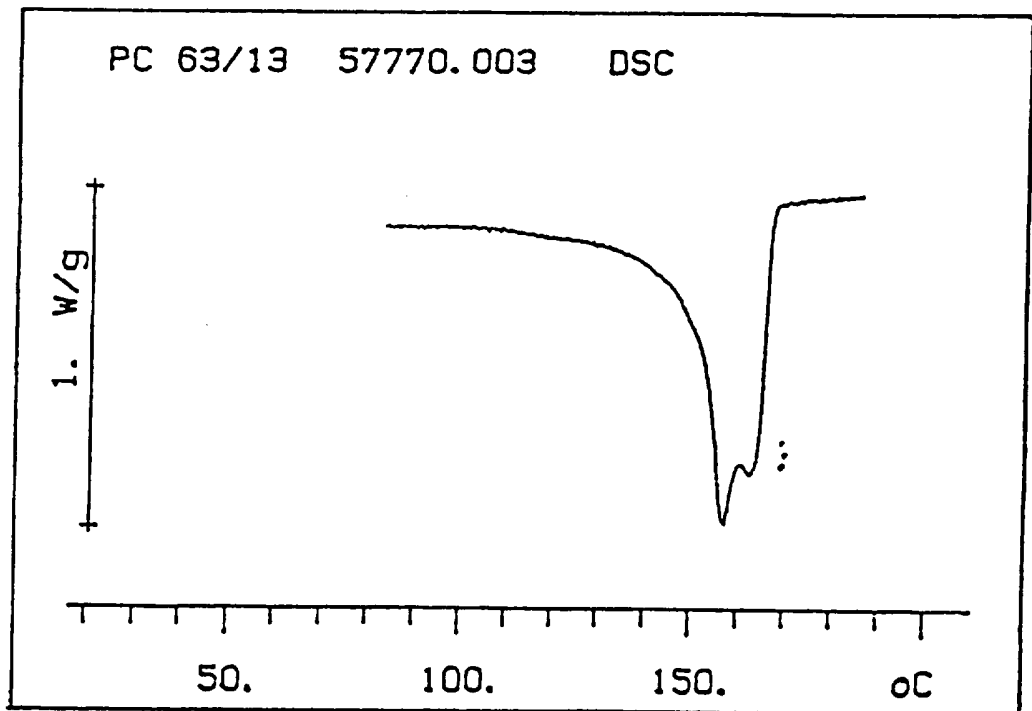
Kuvio 1

20

25

30

35



Kuvio 2

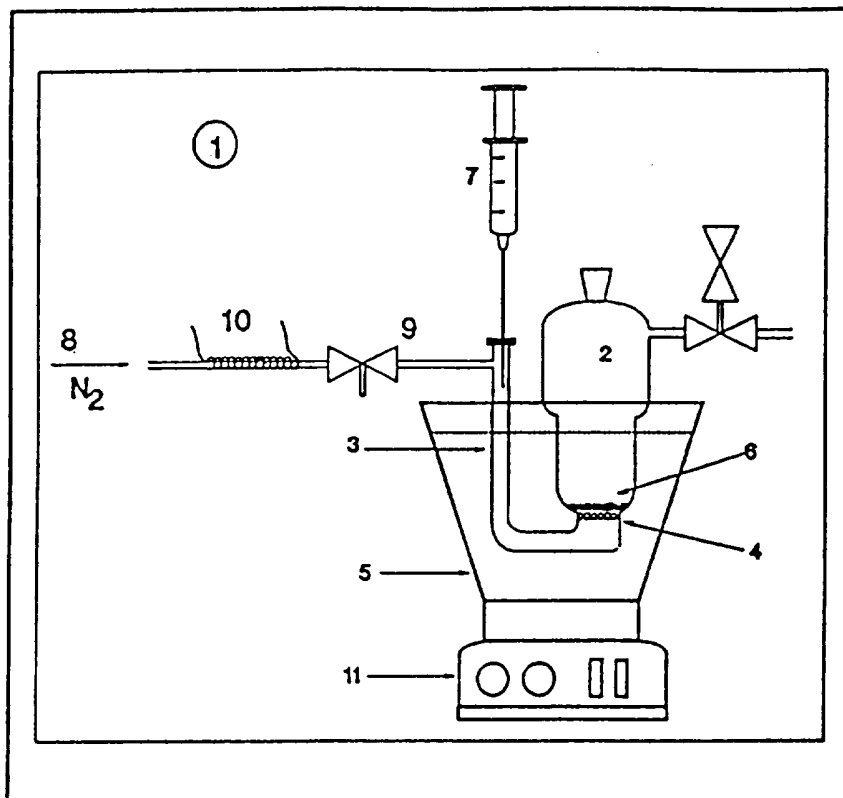
5 Laitteisto:

10

15

20

25



Kuvio 3

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä Ziegler-Natta-katalysaattorin valmistamiseksi, jossa menetelmässä suoritetaan esipolymerisointi saattamalla donorilla ja Al-alkyyllillä aktivoitu siirtymämetalliyhdiste, joka siirtymämetalli kuuluu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV-VI, kontaktiin  $\alpha$ -olefiinin kanssa stabiilin hiukkasmuotoisen esipolymeerin saamiseksi, t u n n e t t u siitä, että esipolymerisointi suoritetaan tuomalla mainittuna  $\alpha$ -olefiinina 4-metyyli-1-penteeniä kaasumaisena yli 70°C:n lämpötilassa kontaktiin mainitun aktivoituneen katalysaattorisysteemin kanssa, jonka korkean lämpötilan ansiosta katalysaattoripeti fluidisoi-tuu ja katalysaattorin polymerisoimaton ja pienimmät hiukkaskoot omaavat osat poistuvat kaasuvirtauksen kanssa, jolloin saadaan stabiili katalysaattori, jonka hiukkasjakauma on pieni.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasumaisen 4-metyyli-1-penteenin lämpötila on 70-130°C.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalysaattorin aktivoinnissa käytetty donori on difenyyli-dimetoksisilaani (DPDMS), 1,8-kineoli tai fenyylitrietoksisilaani (FES).
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaisella menetelmällä valmistettu katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että sen hiukkaskokojakautuma on 30-70 mikronia.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaisella menetelmällä valmistettu katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että katalysaattori on mekaanisesti kestävä.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaisella menetelmällä valmistettu katalyytti, t u n n e t t u siitä, että katalysaattorin siirtymämetalliyhdiste on titaanihalidi.

7. Menetelmä polyolefiinien valmistamiseksi esipolymerisoidun Ziegler-Natta-katalysaattorin avulla, jossa menetelmässä esipolymerisointi suoritetaan saattamalla donorilla ja Al-alkyyllilla aktivoitu Ziegler-Natta katalysaattori kontaktiin  $\alpha$ -olefiinin kanssa stabiilin hiukkas-

5 muotoisen esipolymeerin saamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) esipolymerisointi suoritetaan tuomalla mainittuna  $\alpha$ -olefiinina 4-metyyli-1-penteeniä kaasumaisena yli 70°C:n lämpötilassa kontaktiin mainitun aktivoitun katalysaattorisysteemin kanssa, jolloin saadaan sta-

10 biili katalysaattori, jonka jälkeen

b) varsinainen polymerisointi suoritetaan vaiheessa a) saadun katalysaattorin avulla polyolefiinin saamiseksi.

15 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aktivoinnissa käytetty donori on difenyyliidimetoksisilaani (DPDMS), 1,8-sineoli tai fenyylitrietoksisilaani (FES).

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasumaisen 4-metyyli-1-penteenin lämpötila on 70-130°C.

20

10. Jonkin patenttivaatimuksen 7-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa b) käytetty monomeeri on joku muu kuin 4-metyyli-1-penteeni.

25

11. Jonkin patenttivaatimuksen 7-10 mukaisella menetelmällä tehty polyolefiini, t u n n e t t u siitä, että se on orientoitunut  $\alpha$ -polypropyleeni.

30

## Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en Ziegler-Natta-katalysator, vid vilket förfarande man utför en förpolymerisation genom att bringa en  
5 övergångsmetallförening som aktiverats med donator och Al-alkyl, vilken övergångsmetall hör till grupperna IV-VI av grundämnena i det periodiska systemet, i kontakt med en  $\alpha$ -olefin för att erhålla en stabil förpolymer i partikelform, k ä n n e t e c k n a t därav, att förpolymerisationen utförs genom att som nämnda  $\alpha$ -olefin införa 4-metyl-1-  
10 penten i gasform i en temperatur över 70°C i kontakt med nämnda aktiverade katalysatorsystem, varvid katalysatorbedden fluidiseras tack vare den höga temperaturen, och den icke-polymeriserade delen och de mindre partikelstorlekarna av katalysatorn avgår med gasströmmen, varvid man erhåller en stabil katalysator med begränsad partikelfördelning.  
15
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, temperaturen på den gasformiga 4-metyl-1-pentenen är 70-130°C.
3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t  
20 därav, att donorn som används vid aktiveringen av katalysatorn är difenyldimetoxisilan (DPDMS), 1,8-kineol eller fenyltrietoxisilan (FES).
4. Katalysator framställd enligt ett förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess partikelfördelning är 30-70 mikron.  
25
5. Katalysator framställd enligt ett förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att katalysatorn har mekaniskt styrka.  
30
6. Katalysator framställd enligt ett förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att övergångsmetallföreningen av katalysatorn är titanhalid.
- 35 7. Förfarande för framställning av polyolefiner med hjälp av en förpolymeriserad Ziegler-Natta-katalysator, vid vilket förfarande förpoly-



merisationen utförs genom att bringa en Ziegler-Natta-katalysator som aktiverats med donor och Al-alkyl i kontakt med en  $\alpha$ -olefin för att erhålla en stabil förpolymer i partikelform, k ä n n e t e c k n a t därav, att

5

a) förpolymeriseringen utförs genom att som nämnda  $\alpha$ -olefin införa 4-metyl-1-penten i gasform i en temperatur över 70°C i kontakt med nämnda aktiverade katalysatorsystem, varvid man erhåller en stabil katalysator, efter vilket

10

b) den egentliga polymerisationen utförs med hjälp av katalysatorn som erhållits i skede a) för att erhålla en polyolefin.

15

8. Förfarande enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att donorn som används vid aktiveringen av katalysatorn är difenyldimetoxisilan (DPDMS), 1,8-kineol eller fenyltrietoxisilan (FES).

20

9. Förfarande enligt patentkrav 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen på den gasformiga 4-metyl-1-pentenen är 70-130°C.

25

10. Förfarande enligt något av patentkraven 7-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att monomeren som används i skede b) är någon annan än 4-metyl-1-penten.

30

11. Polyolefin som gjorts enligt ett förfarande enligt något av patentkraven 7-10, k ä n n e t e c k n a t därav, att den är en orienterad  $\alpha$ -polypropylen.