

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 147763 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 3223/72

(51) Int.Cl.³: C 08 F 10/00
C 08 F 4/62

(22) Indleveringsdag: 28 jun 1972

(41) Alm. tilgængelig: 31 dec 1972

(44) Fremlagt: 03 dec 1984

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 30 jun 1971 FR 7123862

(71) Ansøger: *NAPHTACHIMIE SOCIETE ANONYME; 75 Paris 80; FR.

(72) Opfinder: Daniel *Durand; FR, Michel *Avaro; FR, Pierre *Mangin; FR.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Fremgangsmåde til polymerisation eller copolymerisation af alfa-olefiner samt katalysator til brug ved fremgangsmåden

DK 147763 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til polymerisation eller copolymerisation af α -olefiner samt en katalysator til brug ved fremgangsmåden. Den omhandlede fremgangsmåde og katalysator anvendes til polymerisation eller copolymerisation af α -olefiner med formlen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvori R betegner et hydrogenatom eller en alkylgruppe med indtil 8 carbonatomer, især ethylen, med henblik på at fremstille polymere eller copolymere med en molekylvægt, der i reglen er større end 50.000.

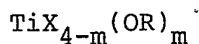
Det er kendt at polymerisere olefiner, såsom ethylen, industrielt ved hjælp af et katalytisk system, der omfatter en katalysator af en overgangsmetalforbindelse og en co-katalysator, der består af en organoaluminiumforbindelse, såsom et trialkylaluminium eller et alkylaluminiumchlorid. For at kunne foretage polymerisationer af denne art har man foreslået som katalysator at anvende en forbindelse, der er opnået ved reduktion af en overgangsmetalforbindelse, hvori metallet har en høj valens, ved hjælp af en organomagnesiumforbindelse. De således opnåede katalysatorer har en aktivitet, der overstiger aktiviteten af de kendte katalysatorer opnået ved reduktion af overgangsmetalforbindelser ved hjælp af andre reduktionsmidler end organomagnesiumforbindelser. Man har imidlertid bemærket, at selv under meget kontrollerede fremstillingsbetingelser er det vanskeligt at fremstille katalysatorer med konstant sammensætning. Denne utilstrækkelige reproducerbarhed er selvfølgelig en ulempe ved den industrielle anvendelse af katalysatorerne.

Det er ligeledes kendt fra britisk patentskrift nr. 1 030 770, at man kan polymerisere olefiner ved hjælp af en katalysator opnået ved omsætning af en forbindelse af et tungmetal såsom titan, vanadium, cobalt eller zirconium, en aromatisk organomagnesiumforbindelse og et arylhalogenid. De opnåede katalysatorer besidder imidlertid ikke en tilstrækkelig aktivitet.

Det har nu overraskende vist sig, at man på en meget reproducerbar måde ud fra overgangsmetalforbindelser og organomagnesiumforbindelser kan opnå katalysatorer med højere aktivitet til polymerisation af α -olefiner.

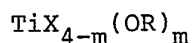
Den foreliggende opfindelse angår derfor en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art til polymerisation eller copolymerisation af α -olefiner, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Katalysatoren ifølge opfindelsen er af den art, som er fremstillet ved omsætning af en organomagnesiumforbindelse med en titanforbindelse med den almene formel

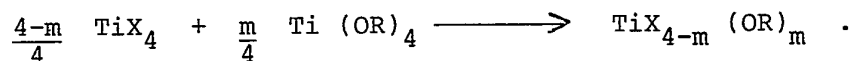


hvor X betegner halogen, fortrinsvis chlor, R betegner alkyl med 2-8 carbonatomer, og m er et helt tal eller en brøk mellem 0 og 4, eller med VCl_4 , VBr_4 , VOCl_3 eller VOBr_3 i nærværelse af et halogeneret carbonhydrid, og den er ejendommelig ved det i krav 2's kendetegnende del angivne.

Titanforbindelserne med den almene formel



hvor m er forskellig fra 0 og 4, kan fremstilles ud fra beregnede mængder titantetrahalogenid med formlen TiX_4 og et alkyltetra-titanat med formlen $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ved en reaktion, hvori der foregår en funktionel udveksling efter skemaet:



Katalysatorerne, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan fremstilles ud fra en lang række organomag-

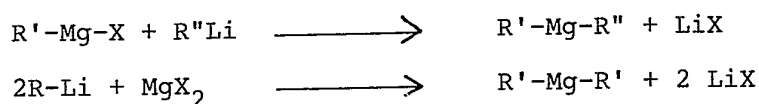
nesiumforbindelser med de almene formler $R'-Mg-X$ eller $R'-Mg-R''$, hvori R' og R'' er alkylgrupper og X er et halogenatom. Disse kan opnås på kendt måde, især ved Grignard-reaktionen, hvorved metallisk magnesium omsættes med et organisk monohalogenderivat med formlen $R'-X$, hvori R' betegner en alifatisk carbonhydridgruppe, og X betegner chlor eller brom. Denne Grignard-reaktion udføres ofte i nærværelse af store mængder af en ether såsom diethylether. De dannede blandede organomagnesiumforbindelser, hvis formel generelt skrives $R'-Mg-X$, er således sammensat af etherater opløst i et overskud af ether. Disse organomagnesiumforbindelser, der er solvatiserede med etheren, kan så anvendes direkte til fremstilling af de omhandlede katalysatorer. De kan imidlertid også anvendes efter først at være blevet befriet for den solvatiserende ether, f.eks. ved opvarmning.

Organomagnesiumforbindelserne kan også direkte fremstilles på en i det væsentlige ikke-solvatiseret form ved omsætning af metallisk magnesium og en organisk monohalogenforbindelse, såsom et alkylhalogenid. Denne reaktion udføres i nærværelse af et ikke-polært opløsningsmiddel, såsom et væskeformigt carbonhydrid, og under udelukkelse af væsentlige mængder polære forbindelser, såsom ethere, der er i stand til at solvatisere organomagnesiumforbindelserne.

Reaktionen kan initieres ved hjælp af katalytiske mængder iod og eventuelt en lille mængde ether såsom diethylether. De i det væsentlige ikke-solvatiserede organomagnesiumforbindelser er i reglen tungt opløselige i opløsningsmidlet, og de findes følgelig i form af suspensioner, som kan anvendes direkte eller efter at være separeret fra opløsningsmidlet.

Katalysatorerne, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan ligeledes fremstilles ud fra organomagnesium-

forbindelser med den almene formel $R'-Mg-R''$, hvori R' og R'' betegner alkylgrupper. Disse forbindelser, der ofte betegnes symmetriske organomagnesiumforbindelser, kan f.eks. opnås ud fra organolithiumforbindelser efter en af følgende reaktioner:



De symmetriske organomagnesiumforbindelser kan isoleres efter separering af de dannede lithium- eller magnesiumhalogenider. De er i reglen tungt opløselige i upolære opløsningsmidler, med mindre de er solvatiserede af ethere.

De monohalogenerede carbonhydrider har den almene formel $R'''-X$, hvori X betegner et chlor- eller bromatom. Gruppen R''' er en alkylgruppe. Denne gruppe kan være identisk med eller forskellige fra grupperne R' eller R'' i organomagnesiumderivaterne.

For på reproducerbar måde at opnå katalysatorer med høj aktivitet er det nødvendigt, at man omsætter de forskellige reaktanter i fastlagte mængder:

De atomare forhold mellem overgangsmetal og magnesium skal således være lig med eller lavere end 0,33, fortrinsvis 0,25 - 0,33. Denne betingelse kan udtrykkes på følgende måde:

$$Me/Mg \leq 0,33 \quad \text{og fortrinsvis} \quad 0,25 \leq Me/Mg \leq 0,33 \quad .$$

Forholdet mellem antallet af organiske grupper i det monohalogenerede carbonhydrid og antallet af organiske grupper i organomagnesiumforbindelsen skal være lig med eller større end 1, fortrinsvis 1 - 2. Denne betingelse kan udtrykkes på følgende måde:

$$R'''/R' + R'' \geq 1 \quad \text{og fortrinsvis} \quad 1 \leq R'''/R' + R'' \leq 2$$

Katalysatorerne anvendt ifølge opfindelsen fremstilles i nærværelse af inerte opløsningsmidler, som optager den dannede varme og følgelig regulerer reaktionen. Alifatiske carbonhydrider, såsom heptan eller blandinger af carbonhydrider fremstillet ud fra petroleum, er særligt egnede. Den anvendte mængde opløsningsmiddel kan variere over et bredt interval, men i praksis er det bekvemt at anvende sådanne mængder, at reaktionsmediet indeholder 10 - 500 g magnesium pr. liter.

Fremstillingen af katalysatorerne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan foregå på to forskellige måder. Ved den ene fremstillingsmåde indføres alle tre reaktanter i det inerte opløsningsmiddel ved en temperatur, som er tilstrækkelig lav til, at reaktionen starter. Reaktionsblandingen opvarmes derpå under omrøring, således at reaktionen går i gang, og holdes derefter ved en temperatur, som er tilstrækkelig til at holde reaktionen igang, i reglen $-20 - 150^{\circ}\text{C}$, over en periode på fra få minutter til få timer, indtil overgangsmetalderivatet forsvinder fuldstændigt i opløsningsmidlet. Ved den anden fremstillingsmåde indfører man enten først alkylmagnesiumforbindelser, eller man indfører først en blanding af overgangsmetalforbindelsen og det monohalogene carbonhydrid i det inerte opløsningsmiddel. Blandingen opvarmes derefter under omrøring til en temperatur, der er tilstrækkelig til at igangsætte reaktionen, hvorefter den eller de manglende reaktanter indføres progressivt i reaktionsmediet og reaktionen fortsætter som angivet ovenfor.

Katalysatorerne anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen foreligger i form af faste, finfordelte stoffer, som er udvasket flere gange med opløsningsmidler, såsom alifatiske carbonhydrider, indtil i det væsentlige alle halogene forbindelser er forsvundet i vaskevæskerne. De tilbage-

værende katalysatorer kan opbevares i tør tilstand eller bedre i suspension i den sidste mængde vaskevæske.

Det er vigtigt, at katalysatorerne under fremstillingen og opbevaringen er beskyttet mod luft og/eller fugtighed.

En analyse af de fremstillede katalysatorer viser, at de indeholder magnesiumforbindelser, som ikke har reducerende egenskaber over for organomagnesiumforbindelser. De indeholder også reducerede overgangsmetalforbindelser, og når overgangsmetallet er titan, er dette fortrinsvis i trivalent tilstand.

Sammensætningen af katalysatorerne kan variere indenfor temmelig vide grænser, afhængig af arten og mængderne af de anvendte reaktanter. Det skal imidlertid bemærkes, at katalysatorer fremstillet under fastlagte betingelser kan reproducere uden vanskelighed ved senere operationer.

De dannede katalysatorer kan anvendes til polymerisation eller copolymerisation af α -olefiner, såsom ethylen og/eller olefiner med formelen $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, hvori R betegner en alkylgruppe med 1 - 8 carbonatomer.

Katalysatorerne anvendes sammen med co-katalysatorer, valgt blandt organo-metalliske forbindelser med den almene formel $\text{AlZ}_n\text{X}_{3-n}$, hvori Z betegner et hydrogenatom og/eller en alkylgruppe med 1-8 carbonatomer, X er et halogen, fortrinsvis chlor, og n betegner et helt tal eller en brøk mellem 1 og 3. Disse co-katalysatorer anvendes fortrinsvis i sådanne mængder, at molforholdet imellem aluminium i co-katalysatorerne og overgangsmetal i katalysatorerne er 1-50.

Katalysatorerne, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er som nævnt anvendelige ved polymerisation af olefiner i overensstemmelse med den såkaldte lavtryksmetode, som generelt foregår ved et tryk på under 20 bar

og en temperatur på 40 - 150°C. Polymerisationen kan udføres i en væske, hvori katalysatoren dispergeres, f.eks. en monomer på væskeform eller et mættet alifatisk carbonhydrid. Polymerisationen kan også udføres i gasfase under udelukkelse af ethvert væskeformigt fortyndingsmiddel. I løbet af polymerisationen er det muligt at påvirke middelmolekylvægten af den dannede polymer ved hjælp af et kædeoverføringsmiddel såsom hydrogen i molekulærmængder i forhold til olefinen på 10 - 80%.

Polymerisationen standses, når den polymere opnår den ønskede middelmolekylvægt, i reglen 50.000 - 1.000.000. På grund af de omhandlede katalysatorers høje aktivitet vil den dannede polymer i reglen indeholde under 100 ppm og hyppigt under 50 ppm overgangsmetaller, og den kan anvendes uden yderligere rensning.

Opfindelsen illustreres nærmere ved nedenstående eksempler.

EKSEMPEL 1

a) Fremstilling af katalysatoren.

I en 5 liters reaktor af rustfrit stål med mekanisk omrøring, tilbagesvaler og et opvarmnings- eller afkølingsorgan med dobbelt kappe fremstilles først n-butylmagnesium ved under nitrogen-atmosfære ved omgivelsernes temperatur at tilledes 21,9 g (900 mmol) magnesiumpulver, 600 ml tør n-heptan, 83,3 g (900 mmol) n-butylchlorid og en iodkrystal.

Når reaktionsmediet er opvarmet til 75° C begynder reaktionen, og den holdes under disse betingelser i 2 timer. På denne måde fremstilles en suspension af 900 mmol n-butylmagnesiumchlorid i n-heptan.

Stadig under nitrogen-atmosfære opvarmes suspensionen af n-butylmagnesiumchlorid til 75° C, og der tilsættes ved hjælp af en dose-

ringspumpe en opløsning af 57 g (300 mmol) titantetrachlorid og 83,3 g (900 mmol) n-butylchlorid i 350 ml n-heptan progressivt i løbet af to timer. Når den ovennævnte opløsning er tilsat, holdes reaktionsmediet ved 75° C under omrøring i en time.

Det opnåede sort-brune bundfald udvaskes flere gange med n-heptan. Den tørre katalysator har følgende sammensætning i vægt-%:

Ti : 8,3 - Mg : 18,2 - Cl : 73,5

b) Polymerisation af ethylen.

I en 5 liters reaktor af rustfrit stål, identisk med den foregående, indføres successivt i nitrogen-atmosfære 2 liter n-heptan, opvarmet til 70° C, og derpå 0,45 g (4 mmol) triethylaluminium og en mængde katalysator svarende til 0,5 milligramatom titan.

Når blandingen er opvarmet til 75° C, indføres hydrogen i reaktoren, indtil trykket når 6 bar, og derpå ethylen i en mængde på 160 g/time. Efter 7 timers forløb isolerer man 1120 g af en polyethylen, som uden at være behandlet med en alkohol for at fjerne katalysatorrester kun indeholder 20 ppm titan.

Den opnåede polyethylen har en tilsyneladende massefylde på 0,44 g/cm³ og et smelteindex målt ved 190° C og under en belastning på 2,16 kg på 1,6.

EKSEMPEL 2

Man går frem under de samme betingelser som i eksempel 1, idet man varierer mængderne af visse reaktanter som angivet i tabel I. Den opnåede katalysator anvendes ved samme polymerisationsforsøg med ethylen som i eksempel 1. Den opnåede polymer og indholdet af titan er angivet i nedenstående tabel I.

EKSEMPEL 3

Man går frem som i eksempel 1 med den forskel, at man fremstiller

n-butylmagnesiumchlorid i nærværelse af 25 ml diethylether.

De opnåede resultater ved polymerisationen af ethylen er angivet i nedenstående tabel I.

EKSEMPEL 4

a) Fremstilling af katalysatoren.

Først fremstilles n-butylmagnesiumchlorid på samme måde som i eksempel 1a.

I en glasreaktor på 1 liter forsynet med mekanisk omrører, en tilbagesvaler og et opvarmnings- eller afkølingsorgan indføres under nitrogen-atmosfære ved omgivelsernes temperatur 25,65 g (135 mmol) titantetrachlorid, 46,25 g (500 mmol) n-butylchlorid og n-heptan indtil et rumfang på 300 ml.

Blandingen opvarmes til 75°C, og herefter tilføres progressivt i løbet af 1 1/2 time 46,7 g (400 mmol) n-butylmagnesiumchlorid suspenderet i 500 ml n-heptan. Reaktionsblandingen holdes under omrøring i to timer ved 75°C.

Det opnåede brun-sort bundfald udvaskes flere gange med n-heptan. Sammensætningen af den tørre katalysator i vægt-% er følgende:
Ti : 8,9 - Mg : 18,9 - Cl : 72,2.

b) Polymerisation af ethylen.

Man går frem som i eksempel 1b. Herved isoleres 1050 g af en polyethylen indeholdende 22 ppm titan. Dens tilsyneladende massefylde er 0,32 g/cm³, og dens smelteindex under en belastning på 2,16 kg er 1,6.

EKSEMPEL 5

a) Fremstilling af katalysatoren.

Man fremstiller først en katalysator af ethylmagnesiumchlorid i en 5 liters rustfri stålbeholder med mekanisk omrører, tilbagesvaler og opvarmnings- eller afkølingsorgan med dobbelt kappe.

I reaktoren indføres i nitrogen-atmosfære successivt ved omgivelses-temperaturen 24,3 g magnesiumpulver, 300 ml tør n-heptan, 4,5 g ren ethylchlorid og 40 ml diethylether.

Reaktionen begynder straks. Herefter indføres progressivt i reaktionsmediet en blanding af 64,5 g ethylchlorid og 200 ml n-heptan. Denne indførelse sker dråbevis, således at reaktionsmediet holdes under en svag tilbagesvaling ved henimod 20° C. Når tilledningen er slut, opretholder man ved opvarmning reaktionsmediet under tilbagesvaling i to timer. Således opnås en suspension af 1 mol ethylmagnesiumchlorid i n-heptan.

Efter at have opvarmet suspensionen til 60° C tilledes progressivt i løbet af en time under nitrogen-atmosfære en blanding af 47,5 g (0,250 mol) titantetrachlorid, 64,5 g (1 mol) ethylchlorid og heptan til et volumen på 200 ml.

Reaktionsmediet holdes under omrøring i en time ved 60° C. Det opnåede brun-sort bundfald udvaskes flere gange med n-heptan. Bundfaldets sammensætning i vægt-% er:
Ti : 9,4 ; Mg : 19,8; Cl : 70,8%

b) Polymerisation af ethylen.

Man går frem som i eksempel lb. Herved isoleres 980 g polyethylen, hvis titanindhold er 24 ppm og hvis smelteindex under en belastning på 2,16 kg er 3,1.

c) Sammenligningsforsøg.

Ethylmagnesiumchlorid fremstilles på samme måde som i eksempel 5a ovenfor. Opløsningen af ethylmagnesiumchlorid i n-heptan opvarmes derpå til 60° C, og man tilsætter progressivt i løbet af 2 timer en opløsning af 95 g (0,5 mol) titantetrachlorid i 500 ml n-heptan. Det dannede bundfald udvaskes flere gange med n-heptan.

Den opnåede katalysator anvendes til polymerisation af ethylen under stort set samme betingelser som beskrevet i eksempel 1b. Man konstaterer, at for at opnå polymerisationshastigheder, der er nogenlunde lige store, er det nødvendigt at anvende 2 mg-atomer titan og 8 millimol triethylaluminium.

Efter 8 timers polymerisation opnår man 1320 g af en polyethylen indeholdende 70 ppm titan.

EKSEMPEL 6

a) Fremstilling af katalysatoren.

Man fremstiller først ethylmagnesiumchlorid som i eksempel 5a. Ved hjælp af tør nitrogen gennemblæses en rustfri stålreaktor på 5 liter, forsynet med mekanisk omrøring og et opvarmnings- eller afkølingsorgan.

Heri indføres ved omgivelsestemperaturen 80 g (0,900 mol) ethylmagnesiumchlorid og heptan op til et volumen på 700 ml.

Efter at have opvarmet blandingen til 80° C indføres progressivt i løbet af to timer en blanding af 57 g (0,300 mol) titantetrachlorid, 83,3 g (0,9 mol) n-butylchlorid og n-heptan op til et volumen på 400 ml.

Reaktionsblandingen holdes under omrøring i en time ved 80° C. Det opnåede sort-brune bundfald udvaskes flere gange med n-heptan. Dets sammensætning i vægt-% er

Ti : 10,2; Mg : 18,5; Cl : 71,3

b) Polymerisation af ethylen.

I en 5 liters rustfri stålreaktor indføres successivt 2 liter n-heptan, 0,8 g (4 mmol) triisobutylaluminium og en katalysatormængde svarende til 0,5 mg-atomer titan.

Reaktionsblandingen opvarmes til 75° C, og man tilleder hydrogen til et tryk på 6 bar og derpå ethylen i en mængde på 160 g/time.

Efter 6 timers polymerisation isoleres 950 g af en polyethylen med et titanindhold på 22 ppm. Dets smelteindex under en belastning på 2,16 kg er 2,8.

EKSEMPEL 7

a) Fremstilling af katalysatoren.

En 1 liters glasreaktor med mekanisk omrører, tilbagesvaler og opvarmnings- og afkølingsorgan gennemblæses med tør nitrogen.

Til reaktoren sættes under nitrogen-atmosfære ved omgivelsestemperaturen 24,3 g magnesiumpulver + 1 iodkrystal, 300 ml n-heptan, 10 ml sec-butylchlorid og 120 ml diethylether.

Ved 55° C tilledes progressivt til reaktionsmediet en blanding af 110 g sec-butylchlorid og 100 ml n-heptan. Denne tilledning sker dråbevis, således at reaktionsmediet holdes under en svag tilbagesvaling. Når tilledningen er til ende, holder man ved opvarmning reaktionsmediet under tilbagesvaling i en time. Herved opnås sec-butylmagnesiumchlorid, hvoraf den største del, ca. 70%, er opløst i n-heptan.

Uden at separere den mængde sec-butylmagnesiumchlorid, der er i suspension, tilsætter man 70 ml dioxan. Der dannes et bundfald af

magnesiumchlorid-dioxanat, som filtreres og udvaskes med 500 ml n-heptan og 50 ml diethylether. Filtratet og vaskeopløsningen blandes sammen og opvarmes for at fjerne etheren. Herved opnås en opløsning af 400 millimol di-sec-butylmagnesium i n-heptan.

I en rustfri 5 liters stålbeholder indføres under nitrogen-atmosfære 350 mmol di-sec-butylmagnesium og heptan til et volumen på 700 ml.

Efter at have opvarmet til 80° C tilledes progressivt i løbet af to timer en blanding af 120 mmol titantetrachlorid og 700 mmol n-butylchlorid i 400 ml n-heptan.

Reaktionsmediet holdes derefter i en time ved 80° C under omrøring. Det opnåede lysebrune bundfald udvaskes flere gange med n-heptan. Dets sammensætning i vægt-% er:
Ti : 6,1 ; Mg : 18,2 ; Cl : 75,7

b) Polymerisation af ethylen.

Man går frem som i eksempel 1b.

Herved isoleres 1010 g polyethylen, hvis titanindhold er 20 ppm, og hvis smelteindex under en belastning på 2,16 kg er 1,4.

EKSEMPEL 8

Man går frem som i eksempel 1, idet man dog erstatter titantetrachlorid med en ækvimolær blanding af titantetrachlorid og n-propyltitanat. De opnåede resultater er angivet i nedenstående tabel I.

EKSEMPEL 9

Man går frem som i eksempel 1, idet man dog i stedet for titantetrachlorid anvender vanadiumtetrachlorid. De opnåede resultater er angivet i nedenstående tabel I.

EKSEMPEL 10

I en 5 liters rustfri stålreaktor med mekanisk omrøring tilledes under nitrogen-atmosfære 2 liter n-heptan ved omgivelsestemperaturen. Efter at have opvarmet til 60° C tilledes 0,6 g (5 mmol) diethylaluminiumchlorid og en katalysatormængde fremstillet som i eksempel 1 svarende til 2 mg-atomer titan.

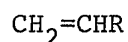
Reaktionsmediet holdes ved 60° C, og man tilleder propylen i tilstrækkelig mængde til at holde trykket ved 5 bar i løbet af polymerisationen. Efter 6 timers polymerisation isoleres 410 g polymer.

Tabel I

Eks.	Fremstilling af katalysator			Polymer	
	Organomagnesiumforbindelse (mol)	TiCl ₄ (mol)	monohalogeneret carbonhydrid (mol)	vægt g	Ti eller V (ppm)
1	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,9	0,3	n-C ₄ H ₉ Cl = 0,9	1120	20
2	n-C ₄ H ₉ MgCl = 1	0,25	n-C ₄ H ₉ Cl = 1	980	24
3	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,9 (fremst. i nærværelse af diethylether)	0,3	n-C ₄ H ₉ Cl = 0,9	1010	21
4	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,4	0,135	n-C ₄ H ₉ Cl = 0,5	1050	22
5	C ₂ H ₅ MgCl = 1	0,25	C ₂ H ₅ Cl = 1	980	24
6	C ₂ H ₅ MgCl = 0,9	0,3	n-C ₄ H ₉ Cl = 0,9	950	22
7	(sec-C ₄ H ₉) ₂ Mg = 0,35	0,12	n-C ₄ H ₉ Cl = 0,7	1010	20
8	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,9	{ TiCl ₄ = 0,15 (Ti(OC ₃ H ₇) ₄) = 0,15	n-C ₄ H ₉ Cl = 0,9	1030	20
9	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,9	VC1 ₄ =0,3	n-C ₄ H ₉ Cl = 0,9	840	(V)-41

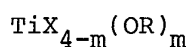
P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til polymerisation eller copolymerisation af α -olefiner med den almene formel



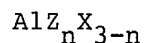
hvor R betegner et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1-8 carbonatomer, ved en temperatur på mellem 40 og 150°C og ved et tryk på under 20 bar i nærværelse af et katalytisk system bestående af

(a) en katalysator fremstillet ved omsætning af en organo-magnesiumforbindelse med en titanforbindelse med den almene formel



hvor X betegner et halogenatom, R betegner en alkylgruppe med 2-8 carbonatomer, og m er et helt tal eller en brøk mellem 0 og 4, eller med VCl_4 , VBr_4 , VOCl_3 eller VOBr_3 i nærværelse af et halogeneret carbonhydrid, idet det findeste faste produkt efter fremstillingen er vasket flere gange med alifatiske carbonhydrider, og

(b) en som co-katalysator tjenende organoaluminiumforbindelse med den almene formel



hvor Z er et hydrogenatom og/eller en alkylgruppe med 1-8 carbonatomer, X er et halogenatom, og n er et helt tal eller en brøk mellem 1 og 3,

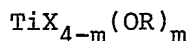
k e n d e t e g n e t ved, at man anvender en katalysator

(a) fremstillet ved, at man ved temperaturer på mellem -20 og 150°C omsætter Ti- eller V-forbindelsen, en organomagnesiumforbindelse med formelen $\text{R}'\text{-Mg-X}$ eller $\text{R}'\text{-Mg-R}''$, hvori R' og R'' er alkylgrupper og X er et halogenatom, og et monohalogeneret alifatisk mættet carbonhydrid med formelen $\text{R}'''\text{X}$, hvori R''' er en alkylgruppe, idet reaktanterne anvendes i sådanne mængdeforhold, at det atomare forhold imellem overgangsmetal og magnesium er mindre end eller lig med 0,33 og forholdet imellem antallet af organiske grupper i det monohalogenerede alifatiske carbonhydrid og antallet af organiske grupper i organomagnesiumforbindelsen er større end eller lig med 1, hvorved man enten

a) indfører alle tre reaktanter i et inert opløsningsmiddel ved en temperatur, der er tilstrækkelig lav til, at reaktionen ikke starter, hvorefter man opvarmer blandingen under omrøring, eller

b) enten først indfører alkylmagnesiumforbindelsen eller først indfører en blanding af overgangsmetalforbindelsen og det monohalogenerede carbonhydrid i det inerte opløsningsmiddel, idet man under omrøring bringer blandingen op på en temperatur, hvor reaktionen kan starte, hvorefter man tilsætter den eller de resterende reaktanter og fører omsætningen til ende.

2. Katalysator til brug ved fremgangsmåden ifølge krav 1, hvilken katalysator er fremstillet ved omsætning af en organomagnesiumforbindelse med en titanforbindelse med den almene formel



hvor X betegner et halogenatom, fortrinsvis chlor, R betegner en alkylgruppe med 2-8 carbonatomer, og m er et helt tal eller en brøk mellem 0 og 4, eller med VCl_4 , VBr_4 , VOCl_3 eller VOBr_3

i nærværelse af et halogeneret carbonhydrid, k e n d e -
t e g n e t ved, at den er fremstillet ud fra Ti- eller
V-forbindelsen, en organomagnesiumforbindelse med formlen
 $R'-Mg-X$ eller $R'-Mg-R''$, hvor R' og R'' er alkylgrupper og
 X er et halogenatom, og et monohalogeneret alifatisk mæt-
tet carbonhydrid med formlen $R'''X$, hvori R''' er en alkyl-
gruppe og X er halogen, på den i krav 1's kendetegnende
del angivne måde.

Fremdragne publikationer:

GB patent nr. 1030770.