



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1007536A3

INDIENINGSNUMMER : 09301005

Internat. klassif. : C08F

Datum van verlening : 25 Juli 1995

---

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien  
inzonderheid artikel 22;

Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,  
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op  
27 September 1993 te 10u00

## BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : DSM N.V.  
Het Overloon 1, NL-6411 TE HEERLEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : HOOGSTRATEN Willem, OCTROOIBUREAU DSM, Postbus 9 - 6160 MA  
Geleen THE NETHERLANDS.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van  
de jaartaksen voor : KATALYSATORSYSTEEM VOOR DE POLYMERISATIE VAN ETHEEN.

UITVINDER(S) : Friederichs Nicolaas Hendrika, De Leuper 65, NL-6451 JD Schinveld  
(NL); Van Beek Johannes Antonius Maria, St. Servaasbolwerk 10, NL-6211 NB Maastricht  
(NL); Hahnhraths Joseph Anna Jacob, Roggehof 97, NL-6418 KR Heerlen (NL); Postema  
Rutgerus Antonie Jacobus, Salmstraat 48, NL-6161 EN Geleen (NL)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn  
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van  
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 25 Juli 1995  
BIJ SPECIALE MACHTIGING :



WUYTS L  
Directeur

## KATALYSATORSYSTEEM VOOR DE POLYMERISATIE VAN ETHEEN

5 De uitvinding heeft betrekking op een  
katalysatorsysteem voor de homo- of copolymerisatie van  
etheen of etheen met een of meer  $\alpha$ -olefinen met 3-12  
C-atomen en eventueel een of meer niet-geconjugeerde  
diënen in solutie, omvattende een katalysator A en een  
10 cokatalysator B en op de (co)polymerisatie van etheen met  
behulp van deze katalysator.

Polymerisatie kan plaatsvinden in de gasfase,  
solutie, bulk of suspensie. In solutie en suspensie vindt  
polymerisatie plaats in respectievelijk een oplosmiddel en  
15 een verdeelmiddel. In suspensie vindt polymerisatie plaats  
beneden de oplosttemperatuur van het gevormde polyetheen.  
In solutie vindt polymerisatie plaats boven de  
oplosttemperatuur van het polyetheen. Dit zijn in principe  
temperaturen boven 135°C.

20 Afhankelijk van de proceskeuze, gasfase,  
solutie, bulk of suspensie kunnen verschillende typen  
polyetheen worden gemaakt. Het voordeel van het  
gasfaseproces is dat er geen oplos- of verdeelmiddel nodig  
is dat dus ook niet rondgepompt of gezuiverd hoeft te  
25 worden. Het nadeel van een dergelijk proces is de  
inflexibiliteit. Een solutieproces daarentegen kenmerkt  
zich juist door haar flexibiliteit. De lineaire lage en  
zeer lage dichtheid polyethenen die in een solutieproces  
vervaardigd kunnen worden zijn bijzonder goed geschikt  
30 voor de productie van folies. Door het inbouwen van  
verschillende comonomeren kan de taatheid van het  
polyetheen worden gestuurd. De taatheid en de chemische  
bestendigheid, ook wel de "environmental stress crack  
resistance (ESCR)" genoemd worden beter door het gebruik  
35 van verschillende comonomeren en wel in de volgorde 1-  
buteen < 1-hexeen < 1-octeen.

De polymerisatietemperaturen liggen bij een solutiepolymerisatieproces in de regel ver boven de 135°C. Dit heeft namelijk een aantal voordelen. De polymerisatiereactie van polyetheen is exotherm. Een probleem daarbij is de afvoer van de polymerisatiewarmte. Koeling door de wand of door koelorganen in de reactor behoort natuurlijk tot de mogelijkheden. Dit kan echter leiden tot polymeerafzetting op de koelende oppervlakken, vooral wanneer de koeltemperatuur beneden de 150°C ligt. Om dit probleem van afzetting te voorkomen kan men ook proberen de reactiewarmte op een andere wijze af te voeren, bijv. door de reactorvoeding sterk koelen. Een nadeel van een dergelijke methode is dat zij veel energie kost.

Indien men nu bij hoge temperaturen polymeriseert kan niet alleen de koeling verminderd worden of zelfs achterwege blijven, bij het opwerken van het polymeer is het dan ook niet meer nodig het polymeer te verhitten teneinde het oplosmiddel te verdampen. Naarmate namelijk de temperatuur van de oplossing hoger is en de kritische temperatuur van het oplosmiddel benadert of zelfs bereikt of overschrijdt, wordt de verdampingswarmte kleiner of zelfs nul, zodat de verdampingsenthalpie minimaal wordt.

De hoge temperatuur katalysatorsystemen dienen dermate actief te zijn dat ze bij polymerisatietemperaturen van 135°C en hoger nog voldoende activiteit vertonen. Bij dermate hoge temperaturen is het echter moeilijk om polymeren met een voldoende hoog molecuulgewicht te maken.

In het Amerikaanse octrooischrift no. 5.045.612. staat een dergelijk katalysatorsysteem voor solutiepolymerisatie reeds beschreven. In dit systeem echter wordt de activator steeds na de organomagnesiumverbinding toegevoegd, voordat de andere katalysatorcomponenten worden toegevoegd. De activiteit van dit katalysatorsysteem laat bij kortere verblijftijden in de reactor

echter te wensen over. Hoe korter nl. de verblijftijd, des te sneller kan er in de productie van polyetheentype gewisseld worden. Zoals reeds hierboven beschreven is de flexibiliteit van het solutieproces nu juist een van haar  
5 grootste voordelen.

Het doel van de uitvinding is nu een een katalysatorsysteem te ontwikkelen dat niet alleen een zeer hoge activiteit vertoont bij hoge temperaturen bij korte verblijftijden, maar waarmee het tevens mogelijk wordt om  
10 de comonomerconversies te sturen.

Dit doel wordt bereikt doordat katalysator A verkrijgbaar is door reactie onder inerte omstandigheden, van de componenten:

- (a) een of meer organomagnesiumverbindingen met alkyl-  
15 en/of alkoxygroepen gebonden aan het magnesium,
  - (b) een of meer chloorbevattende organoaluminium-  
verbindingen en/of boorverbindingen,
  - (c) een of meer zuurstofbevattende verbindingen,
  - (d) een of meer overgangsmetaalverbindingen met  
20 hydrocarbonyl-, hydrocarbonyloxy-, en/of halogenidegroepen  
gebonden aan het overgangsmetaal;
- in de volgorde (a), (b), (c), (d), of (a), (b), (d), (c),  
of (a), (b) en een reactieproduct van (c) en (d) = (e),  
waarna het verkregen vaste reactieproduct wordt  
25 uitgewassen;

de componenten worden in een dusdanige hoeveelheid toegevoegd dat de atomaire verhouding van aluminium of boor tot magnesium tussen 2 en 15 ligt, de atomaire verhouding van magnesium tot overgangsmetaal uit (d) of  
30 (e) tussen 3 en 100 ligt, de atomaire verhouding van zuurstof uit (c) of (e) tot het magnesium van (a) tussen 0,1 en 5 ligt; met als cokatalysator B een of meer organoaluminiumverbindingen en/of boorverbindingen.

Hierdoor wordt een hogere activiteit bij kortere  
35 reactorverblijftijden bereikt. In het polymerisatieproces kan daarom gemakkelijker van product gewisseld worden en is er dus sprake van een grotere flexibiliteit. Bovendien

levert het gebruik van een dergelijk katalysatorsysteem volgens de uitvinding tevens hogere (stuurbare) comonomeerconversies op en zijn polymeren met een voldoende hoog molecuulgewicht het resultaat. Het sturen  
5 van de comonomeerconversies kan o.a. geschieden door de zuurstof bevattende verbinding op verschillende momenten aan de overgangsmetaalverbinding toe te voegen. Ook heeft het gebruik van dit katalysatorsysteem bij de (co)polymerisatie van etheen tot gevolg dat de  
10 restgehaltenes chloor en titaan in het polyetheen aanzienlijk worden gereduceerd.

In het Europese octrooi EP-B-0126515 wordt een katalysatorsysteem beschreven dat ook bij zeer hoge temperaturen actief is. In dit katalysatorsysteem wordt  
15 gebruik gemaakt van een zuurstof bevattende verbinding als activator. Deze activator wordt steeds aan het systeem toegevoegd nadat de organoaluminiumverbinding en de organomagnesiumverbinding bij elkaar zijn gevoegd maar voordat de overgangsmetaalverbinding wordt toegevoegd.  
20 Nadat alle verbindingen bij elkaar zijn gevoegd wordt de verkregen vaste stof niet uitgewassen maar wordt het als zodanig gebruikt en aan de reactor gedoseerd. Dit katalysatorsysteem is uitwasvrij maar laat relatief hoge gehaltenes aan chloor (> 120 ppm) en titaan (> 10 ppm) in  
25 het polyetheen achter. Dit is nadelig voor de kleur en zuiverheid van het polyetheen. Tevens wordt de stabiliteit van het polyetheen nadelig beïnvloed en veroorzaakt het hoge gehalte aan chloor meer corrosie aan de verwerkingsapparatuur. Deze laatst genoemde aspecten  
30 kunnen worden onderdrukt door grote hoeveelheden stabilisator toe te voegen aan het polyetheen. Sturing van de molecuulgewichtsverdeling is met het katalysatorsysteem als beschreven in EP-B-0126515 slechts beperkt mogelijk. In het geval van copolymerisatie van etheen met een of  
35 meer  $\alpha$ -olefinen tot lineair lage dichtheid polyetheen (LLDPE) en zeer lage dichtheid polyetheen (VLDPE) zijn

relatief grote hoeveelheden  $\alpha$ -olefine nodig. Dit geeft dan weer aanleiding tot ongewenste nevenproducten, al dan niet gechloroerde oligomeren van de monomeren, interne olefines, dit zijn olefines waarbij de onverzadiging zich niet aan het eindstandig C-atoom bevindt, en alkanen. Deze nevenproducten zijn nadelig voor een goede procesvoortgang in de fabriek en dienen regelmatig te worden verwijderd uit het reactiemengsel. Dit is een kostbare aangelegenheid.

Als organomagnesiumverbinding, component (a), is een dialkylmagnesiumverbinding geschikt, een alkoxy-alkylmagnesiumverbinding of een dialkoxymagnesiumverbinding, waarbij de alkyl- c.q. alkoxygroepen 1-20 koolstofatomen kunnen bevatten. Een in een koolwaterstof oplosbare verbinding heeft hierbij de voorkeur. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn di(n-butyl)magnesium, n-butyl-sec-butylmagnesium, diisopropylmagnesium, di(n-hexyl)magnesium, isopropyl-n-butylmagnesium, ethyl-n-hexylmagnesium, ethyl-n-butylmagnesium, di(n-octyl)magnesium, butyl-octylmagnesium, diëthoxymagnesium, dibutoxymagnesium, n-butyl-n-butoxymagnesium, octyl-n-butoxymagnesium, etc. Indien gebruik gemaakt wordt van een in een koolwaterstof oplosbare organomagnesiumverbinding kunnen ook complexen van een organomagnesiumverbinding met aluminium worden gebruikt. Ook complexen met ether zijn mogelijk. Mengsels van al deze verbindingen behoren ook tot de mogelijkheden.

Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van ethylbutylmagnesium, butyloctylmagnesium, dibutylmagnesium of dihexylmagnesium al dan niet omgezet met ten hoogste twee molequivalenten van een alcohol t.o.v. het magnesium tot een alkyl-alkoxymagnesium-verbinding.

Geschikte verbindingen als component (b), zijn de verbindingen die voldoen aan de algemene formule  $M(R)_{3-m}X_m$ , waarbij M aluminium of boor is, R een koolwaterstofgroep of een alkoxygroep is met 1-20

koolstofatomen, X een halogeenatoom is en m een waarde heeft van 1-2. Voor het geval dat  $m=1$ , mogen de alkyl- en/of alkoxygroepen aan het aluminium gelijk of verschillend zijn. Ook kunnen mengsels van deze  
5 verbindingen worden toegepast.

Bij voorkeur worden diethylaluminiumchloride, sesquiethylaluminiumchloride, monoethylaluminiumchloride toegepast of mengsels daarvan.

Als zuurstof bevattende verbindingen, component  
10 (c), komen alkoholen, glycolen, silanolen en ethers in aanmerking. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn hexanol, octanol, decanol, 2-ethylhexanol, trifenylsilanol, diethylether, t-butyl-methylether, anisol, di(difenylhydroxysila)ether, 1,2-dihydroxyethaan,  
15 1,3-dihydroxypropaan en 2-ethyl-hexa-1,3-diol, etc. Mengsels van deze verbindingen behoren ook tot de toepassingsmogelijkheden.

Bij voorkeur worden hexanol, decanol, 2-ethylhexanol, t-butyl-methylether, diethylether,  
20 trifenylsilanol, of mengsels daarvan gebruikt.

Als overgangsmetaalverbindingen, component (d), kunnen zowel drie- als vierwaardige titaanverbindingen worden gebruikt. Deze titaanverbindingen voldoen aan de algemene formule  $Ti(OR^1)_{4-n}X^n$  resp.  $Ti(OR^2)_{3-m}X^m$ , waarin  $R^1$   
25 en  $R^2$  gelijk of verschillend zijn en koolwaterstofresten met 1-20 koolstofatomen voorstellen,  $X^1$  en  $X^2$  halogeenatomen,  $0 \leq n \leq 4$  en  $0 \leq m \leq 3$ . Titaankomplexen als  $TiCl_3 \cdot 3$  dekanol,  $TiCl_3 \cdot 3$  tetrahydrofuran,  $TiCl_3 \cdot 3$  pyridine kunnen ook toegepast worden. Bij voorkeur wordt  
30 tetrabutoxytitaan, TBT en/of titaantetrachloride,  $TiCl_4$  toegepast.

Verbindingen van andere overgangsmetalen, zoals vanadium, zirkonium of hafnium, zijn eveneens geschikt. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $ZrCl_4$ ,  
35  $Zr(OiPr)_4$ ,  $Zr(OBu)_4$ ,  $Hf(OBu)_4$  en  $HfCl_4$ . Mengsels van verbindingen met verschillende overgangsmetalen kunnen ook

worden gebruikt.

Bij de bereiding van katalysator A van het katalysatorsysteem ligt de molverhouding aluminium en/of boor van component (b) tot het magnesium van component (a) 5 tussen 2 en 15, bij voorkeur tussen 2,5 en 10.

De molverhouding van magnesium van component (a) tot overgangsmetaal van component (d) ligt in het algemeen tussen 2 en 100, bij voorkeur tussen 2 en 50.

De molverhouding van de zuurstof bevattende 10 verbinding, component (c) ten opzicht van het magnesium, component (a) ligt tussen 0,1 en 5. Bij voorkeur tussen 0,5 en 4.

De bereiding van het katalysatorsysteem kan verder als volgt plaatsvinden. Aan de organomagnesium- 15 verbinding (a) wordt de organoaluminiumhalogeenvverbinding of de boorverbinding (b) toegevoegd. Dit kan ineens of druppelsgewijs onder roeren bij een temperatuur tussen -20°C en 100°C plaatsvinden. Daarna zijn er drie mogelijkheden om de bereiding van katalysator A voort te 20 zetten. Ten eerste kan de zuurstofbevattende verbinding (c) druppelsgewijs in een tijdsbestek van enkele minuten tot enkele uren worden toegevoegd aan het reeds onstane mengsel onder roeren bij een temperatuur die kan variëren tussen -20°C en 100°C. Vervolgens wordt de 25 overgangsmetaalverbinding (d) toegevoegd, dit kan ook druppelsgewijs of ineens. Een tweede mogelijkheid is om aan het reactieproduct van de componenten (a) en (b) component (d) opgelost of gesuspendeerd in (c) toe te voegen, al dan niet verdund met een inert verdeelmiddel 30 onder enige tijd roeren bij een temperatuur tussen -20°C en 100°C. Ten derde is het mogelijk om aan het reactieproduct van (a) en (b) component (d) snel toe te voegen, meestal betekent dit binnen 5 minuten, gevolgd door toevoeging van component (c). Hierna wordt enkele 35 uren geroerd bij een temperatuur tussen de 0 en 100°C. Het katalysatorsysteem wordt vervolgens afgescheiden middels



affiltreren of decanteren en uitgewassen met een inert verdeelmiddel.

Naast het hierboven beschreven katalysator-systeem wordt een cokatalysator of een mengsel van  
5 cokatalysatoren gedoseerd aan de reactor om de katalysator te activeren. Als cokatalysator komen in aanmerking een of meer organoaluminiumverbindingen en/of boorverbindingen. Voorbeelden zijn triethylaluminium (TEA),  
trioctylaluminium (TOA), isoprenylaluminium (IPRA),  
10 diethylaluminiumchloride (DEAC),  
sesquiethylaluminiumchloride (SEAC),  
diethylaluminiumhydride (DEAH), diethylaluminiummethoxide (DEALOX), monoethylaluminiumdi-chloride (MEAC),  
methyaluminoxaan (MAO) en triethylboor (TEB) of mengsels  
15 daarvan. TEA en DEAC hebben de voorkeur.

Het katalysatorsysteem en de cokatalysator kunnen apart of in combinatie aan de polymerisatiereactor toegevoegd worden.

De uitvinding heeft bovendien betrekking op een  
20 werkwijze voor de homo- of copolymerisatie van etheen met een of meer  $\alpha$ -olefinen met 3-12 C-atomen en eventueel een of meer niet-geconjugeerde diënen. De  $\alpha$ -olefinen die met name in aanmerking komen zijn propheen, 1-buteen, 1-hexeen en 1-octeen. Geschikte diënen zijn bijvoorbeeld 1,4-  
25 pentadieen, 1,4-hexadieen, 1,5-hexadieen, 1,6-heptadieen, 1,7-octadieen, 1,8-nonadieen en 1,9-decadieen.

Het katalysatorsysteem van de onderhavige uitvinding kan in principe worden toegepast bij alle bekende soorten polymerisatieprocessen, zoals al eerder  
30 genoemd zijn dit gasfase-, suspensie-, bulk- en solutieprocessen. Dit katalysatorsysteem is echter in het bijzonder geschikt voor solutiepolymerisatie. Polymerisatie vindt dan plaats bij temperaturen in de regel tussen 150°C en 260°C.

35 Als verdeelmiddel, zowel bij de bereiding van de katalysator als voor de uitvoering van de polymerisatie,

kan men elke vloeistof gebruiken die inert is ten opzichte van het katalysatorsysteem. Een of meer verzadigde, rechte of vertakte alifatische koolwaterstoffen, zoals butanen, pentanen, hexanen, heptanen, pentamethylheptaan of  
5 aardoliefracties zoals lichte of gewone benzine, naphta, kerosine, gasolie komen daarvoor in aanmerking. Aromatische koolwaterstoffen, bijvoorbeeld benzeen en toluene zijn wel bruikbaar maar zowel vanwege de kostprijs als ook uit veiligheidsoverwegingen zal men bij voorkeur  
10 dergelijke oplosmiddelen bij productie op technische schaal niet gebruiken. Bij voorkeur gebruikt men daarom bij polymerisaties op technische schaal de goedkope alifatische koolwaterstoffen resp. mengsels daarvan, zoals die door de petrochemische industrie in de handel worden  
15 gebracht, als oplosmiddel.

De polymeeroplossing die men bij de polymerisatie heeft verkregen kan men op op zich bekende wijze opwerken. In het algemeen wordt op enig tijdstip in de opwerkingsfase van het polymeer de katalysator  
20 gedesactiveerd. Het desactiveren geschiedt ook weer volgens op zich bekende wijze.

Polymerisatie kan onder atmosferische druk maar ook bij verhoogde druk tot 3000 bar op continue of discontinue wijze worden uitgevoerd. Bij voorkeur  
25 polymeriseert men bij drukken tussen 1-400 bar, in het bijzonder tussen 10 en 180 bar.

Het molecuulgewicht van het polymeer kan op de bekende wijze worden geregeld door toevoeging van waterstof of andere ketenregelaars, zoals bijvoorbeeld  
30 alkylzink.

Het katalysatorsysteem volgens de uitvinding maakt het mogelijk om onder dergelijke omstandigheden in zeer korte tijd, d.w.z. een korte verblijftijd in de reactor, met hoge activiteit polyetheen te produceren. Dit  
35 polyetheen heeft de gebruikelijke hoge molecuulgewichten maar bovendien extra lage gehalten aan katalysatorresten.

De molecuulgewichtsverdeling kan worden gestuurd, met name door de componenten (c) en (d) of (e).

Polymerisatie kan ook in meer trappen worden uitgevoerd, zowel in serie als parallel. In deze  
5 verschillende trappen kan desgewenst gevarieerd worden in katalysatorsamenstelling, temperatuur, waterstofconcentratie, druk, verblijftijd etc. Op deze wijze kan de molecuulgewichtsverdeling nog extra worden gestuurd.

In onderstaande voorbeelden en vergelijkende  
10 experimenten wordt de onderhavige uitvinding toegelicht zonder daartoe te worden beperkt. De voorbeelden en vergelijkende experimenten dienen ter illustratie van de hoge activiteit van het katalysatorsysteem bij korte verblijftijden in de reactor.

15 De dichtheid (d) werd bepaald volgens ASTM-norm D792-66. De smeltindex (M.I.) werd bepaald volgens ASTM-norm D1238, conditie E.

De vloeindex (V.I.) is  $I_{21,6}/[I_{2,16}]^{0,9}$ , waarbij  $I_{21,6}$  werd bepaald volgens ASTM-norm D1238, en  $I_{2,16}$  werd bepaald  
20 volgens ASTM-norm D1238, conditie E.

#### Voorbeeld I

##### Bereiding van de katalysator

De gehele bereiding werd uitgevoerd onder  
25 uitsluiting van lucht, vocht, onder een inerte stikstofatmosfeer. Gedurende alle reacties werd geroerd met een glazen roerder.

Aan een oplossing van 5 ml butanol in 400 ml kookpuntsbenzine (kpb, dit is een mengsel van alifatische  
30 koolwaterstoffen met een kookpuntstraject van 65-70°C) werd 125 ml van een 0,9 M oplossing van butyloctylmagnesium in heptaan (BOMAG-A<sup>®</sup>, Schering) toegevoegd bij kamertemperatuur. Dit reactiemengsel werd vervolgens gedurende 30 minuten bij kamertemperatuur geroerd. Daarna  
35 werd 65 ml SEAC (puur van de firma Schering) toegevoegd en gedurende twee uur op 60°C verwarmd. Na afkoelen tot

kamertemperatuur werd een oplossing van 2,5 ml TBT in 50 ml 2-ethylhexanol toegevoegd en wederom gedurende twee uur op 60°C verwarmd. Na opnieuw afkoelen tot kamertemperatuur werd het reactiemengsel over een glasfilter geleid en het  
5 vaste gedeelte gescheiden van het vloeibare gedeelte. Het vaste gedeelte, katalysator A, werd vijf maal gewassen met 150 ml kookpuntsbenzine. Katalysator A werd vervolgens gesuspendeerd in kookpuntsbenzine om als slurry gebruikt te kunnen worden. De verhoudingen van de verschillende  
10 elementen van de bereide katalysator waren als volgt:

$$\text{Al}_{(b)}:\text{Mg}_{(a)}= 5$$

$$\text{Mg}_{(a)}:\text{Ti}_{(d)}=15$$

$$\text{O}_{(e)}:\text{Mg}_{(a)}= 3$$

#### 15 Voorbeeld II

##### Bereiding van de katalysator

Bereiding als beschreven in voorbeeld I, in plaats van 50 ml 2-ethylhexanol werd 25 ml 2-ethylhexanol gebruikt.

20 Verhoudingen:

$$\text{Al}_{(b)}:\text{Mg}_{(a)}= 5$$

$$\text{Mg}_{(a)}:\text{Ti}_{(d)}=15$$

$$\text{O}_{(e)}:\text{Mg}_{(a)}= 1,5$$

#### 25 Voorbeeld III

##### Bereiding van de katalysator

Bereiding als beschreven in voorbeeld I, 2-ethylhexanol (c) werd echter apart van TBT (d) gedoseerd en wel 5 minuten nadat TBT aan het reactiemengsel was  
30 toegevoegd.

Verhoudingen:

$$\text{Al}_{(b)}:\text{Mg}_{(a)}= 5$$

$$\text{Mg}_{(a)}:\text{Ti}_{(d)}=15$$

$$\text{O}_{(c)}:\text{Mg}_{(a)}= 3$$

Voorbeeld IV

Bereiding van de katalysator

Bereiding als beschreven in voorbeeld III,  
echter met 25 ml 2-ethylhexanol (c) in plaats van 50 ml 2-  
5 ethylhexanol.

Verhoudingen:

$$\text{Al}_{(b)}:\text{Mg}_{(a)} = 5$$

$$\text{Mg}_{(a)}:\text{Ti}_{(d)} = 15$$

$$\text{O}_{(c)}:\text{Mg}_{(a)} = 1,5$$

10

Vergelijkend experiment A

Bereiding van de katalysator

Bereiding als beschreven in voorbeeld I echter  
zonder 2-ethylhexanol (c) en met 3,8 ml TBT.  
15 Verhoudingen:

$$\text{Al}_{(b)}:\text{Mg}_{(a)} = 5$$

$$\text{Mg}_{(a)}:\text{Ti}_{(d)} = 10$$

$$\text{O}_{(c)}:\text{Mg}_{(a)} = 0$$

20 Voorbeeld V

Bereiding van de katalysator

Bereiding als beschreven in voorbeeld I, maar  
zonder de butanol. Als component (b) werd 38,5 ml SEAC  
gebruikt en werd, in tegenstelling tot voorbeeld III,  
25 eerst 2-ethylhexanol (c) aan het reactiemengsel toegevoegd  
en daarna het TBT (d).

Verhoudingen:

$$\text{Al}_{(b)}:\text{Mg}_{(a)} = 3$$

$$\text{Mg}_{(a)}:\text{Ti}_{(d)} = 15$$

$$\text{O}_{(c)}:\text{Mg}_{(a)} = 3$$

30

Vergelijkend experiment B

Bereiding van de katalysator

Bereiding als beschreven in voorbeeld V, zonder  
35 2-ethylhexanol (c), maar met butanol, als beschreven in  
voorbeeld I.

Verhoudingen:

$$\text{Al}_{(b)}:\text{Mg}_{(a)} = 3$$

$$\text{Mg}_{(a)}:\text{Ti}_{(d)} = 15$$

$$\text{O}_{(c)}:\text{Mg}_{(a)} = 0$$

5

#### Voorbeeld VI

##### Bereiding van de katalysator

Bereiding als beschreven in voorbeeld II, maar met 65 ml SEAC en 25 ml 2-ethylhexanol. In tegenstelling tot voorbeeld II werd echter eerst 2-ethylhexanol (c) aan het reactiemengsel toegevoegd en daarna het TBT (d).

10

Verhoudingen:

$$\text{Al}_{(b)}:\text{Mg}_{(a)} = 5$$

$$\text{Mg}_{(a)}:\text{Ti}_{(d)} = 15$$

$$\text{O}_{(c)}:\text{Mg}_{(a)} = 1,5$$

15

#### Voorbeeld VII

##### Polymerisatie

In een continu polymerisatieproces voor de productie van een etheen-octeen-copolymer werd de katalysator als bereid volgens voorbeeld I aan een 1 liter-reactor, volledig gevuld met kookpuntsbenzine, gedoseerd als een suspensie in kookpuntsbenzine. De productiesnelheid was 1,35 kg polyetheen per uur. De cokatalysator, triethylaluminium (TEA, 0,15 mmol/l) werd vlak voor de reactor aan de katalysator toegevoegd en gedurende 2 seconden gemengd. De etheendosering bedroeg 1040 nl/uur, de octeendosering 800 g/uur. De reactietemperatuur was 185°C, de reactordruk 90 bar. De toepaste dosering waterstof bedroeg 0,20 nl/uur.

20

25

30

Het geproduceerde LLDPE bleek 3 ppm Ti en 106 ppm Cl te bevatten en had een  $d=919 \text{ kg/m}^3$ , M.I.= 4,7 dg/min, V.I.= 40.

Voorbeeld VIII

Polymerisatie

Polymerisatie vond plaats als beschreven in voorbeeld VII. De cokatalysator werd echter apart van de katalysator gedoseerd. De reactortemperatuur bedroeg 187°C en de waterstofdosering was 0,30 nl/uur. conversies, verblijftijden, activiteit Het geproduceerde polyetheen bleek als restgehalte 3 ppm Ti en 91 ppm Cl te bevatten en had een  $d=916 \text{ kg/m}^3$ , M.I.=3,2 dg/min. en V.I.=34.

Voorbeeld IX

Polymerisatie

Polymerisatie vond plaats als beschreven in voorbeeld VIII waarbij de katalysator als bereid volgens voorbeeld II aan de reactor werd gedoseerd. De reactortemperatuur bedroeg 186°C. conversies, verblijftijden, activiteit Aan katalysatorresten werd 4 ppm Ti en 125 ppm Cl aangetroffen in het geproduceerde polyetheen. Het geproduceerde polyetheen had een  $d=911 \text{ kg/m}^3$ , een M.I.=3,3 dg/min. en een V.I.= 35.

Voorbeeld X

Polymerisatie

Polymerisatie werd uitgevoerd als beschreven in voorbeeld VIII met behulp van de katalysator als bereid in voorbeeld III bij een reactortemperatuur van 187°C. De restgehalten waren 4 ppm Ti en 133 ppm Cl in het geproduceerde LLDPE dat een  $d=915 \text{ kg/m}^3$ , een M.I.=8,1 dg/min en een V.I.= 44 had.

Voorbeeld XI

Polymerisatie

De polymerisatie vond plaats als beschreven in voorbeeld VIII met de katalysator als bereid in voorbeeld

IV bij een reactortemperatuur van 187°C. Het LLDPE had een  $d=909 \text{ kg/m}^3$ , een M.I.=6,1, een V.I.= 50 en 4 ppm Ti en 159 ppm Cl aan restgehaltenes.

5 Vergelijkend experiment C  
Polymerisatie

De polymerisatie werd uitgevoerd als beschreven in voorbeeld 7 met behulp van de katalysator als bereid volgens vergelijkend experiment A. Aan katalysatorresten  
10 werd 8 ppm Ti en 154 ppm Cl aangetroffen in het geproduceerde LLDPE met een  $d=921 \text{ kg/m}^3$ , een M.I.= 4,8 dg/min. en een V.I.= 36.

Vergelijkend experiment D  
15 Polymerisatie

De polymerisatie vond plaats als beschreven in voorbeeld VII met behulp van de katalysator bereid volgens vergelijkend experiment B. Het LLDPE had een  $d=921 \text{ kg/m}^3$ , een M.I.= 5,6 dg/min. een V.I.= 36 en 10 ppm Ti en 286 ppm  
20 Cl aan restgehaltenes.

Voorbeeld XII  
Polymerisatie

De polymerisatie werd uitgevoerd als beschreven  
25 in voorbeeld VII met de katalysator bereid volgens voorbeeld V bij een reactortemperatuur van 188°C. Restgehaltenes in het LLDPE waren 8 ppm Ti en 270 ppm Cl. Het LLDPE had een  $d=911 \text{ kg/m}^3$ , een M.I.= 2,3 dg/min. en een V.I.= 40.

30

Voorbeeld XIII  
Polymerisatie

De polymerisatie werd uitgevoerd als beschreven in voorbeeld VIII met de katalysator als bereid in  
35 voorbeeld VI bij een reactortemperatuur van 187°C. Als cokatalysator werd diethylaluminiumchloride (DEAC, 0,15



mmol/l) gebruikt. De katalysatorresten waren 4 ppm Ti en 182 ppm Cl. Het LLDPE had een  $d=909 \text{ kg/m}^3$ , een M.I.= 3,8 dg/min. en een V.I.= 30.

5 Voorbeeld XIV

Polymerisatie

De polymerisatie werd uitgevoerd als in voorbeeld VII, met de katalysator als bereid in voorbeeld VI bij een reactortemperatuur van  $186^\circ\text{C}$ . De  
10 katalysatorresten waren 6 ppm Ti en 147 ppm Cl. Het LLDPE had een  $d=919 \text{ kg/m}^3$ , een M.I.= 4,5 dg/min. en een V.I.= 38.

Alle polymerisatievoorbeelden en vergelijkende  
15 experimenten zijn uitgevoerd onder identieke reactorcondities. Dit houdt in: gelijke temperatuur (i.c.  $186^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ), gelijke druk maar vooral gelijke monomeer- en comonomeerdosering aan de reactor. Ten gevolge hiervan komt een verschil in comonomeerconversie tot uiting in de  
20 dichtheid, hogere comonomeerconversies, lagere dichtheid. De breedte van de molecuulgewichtsverdeling komt tot uiting in de vloeindex, hoe hoger de vloeindex, hoe breder de molecuulgewichtsverdeling.

De activiteit van de katalysator komt tot uitdrukking in  
25 de restgehaltenes titaan en chloor, hoe lager deze restgehaltenes, des te hoger is de activiteit van de gebruikte katalysator daar het verkregen polyetheen niet meer wordt uitgewassen.

Uit de voorbeelden VII t/m XIV blijkt dat het moment van  
30 toevoegen van component (c), voor, na of tegelijk met component (d), van grote invloed is op de activiteit (een laag restgehalte aan titaan) van de katalysator. De geproduceerde polyethenen hebben bovendien een beduidend lagere dichtheid, dit betekent een verhoogde  
35 comonomeerconversie ten opzichte van de vergelijkende voorbeelden.

C O N C L U S I E S

1. Katalysatorsysteem voor de homo- of copolymerisatie van etheen of etheen met een of meer  $\alpha$ -olefinen met 3-12 C-atomen en eventueel een of meer niet-geconjugeerde diënen in solutie, omvattende een katalysator A en een cokatalysator B, met het kenmerk, dat A verkrijgbaar is door reactie onder inerte omstandigheden van de componenten:
- (a) een of meer organomagnesiumverbindingen met alkyl- en/of alkoxygroepen gebonden aan het magnesium,
  - (b) een of meer chloorbevattende organoaluminium- en/of boorverbindingen,
  - (c) een of meer zuurstofbevattende verbindingen,
  - (d) een of meer overgangsmetaalverbindingen met alkyl-, alkoxy-, en/of halogenidegroepen gebonden aan het overgangsmetaal;
- in de volgorde (a), (b), (c), (d), of (a), (b), (d), (c), of (a), (b) en een reactieproduct van (c) en (d) = (e), waarna het verkregen vaste reactieproduct wordt uitgewassen en gebruikt in een zodanige hoeveelheid dat de atomaire verhouding van aluminium of boor van (b) tot magnesium van (a) tussen 2 en 15 ligt, de atomaire verhouding van magnesium van (a) tot overgangsmetaal uit (d) of (e) tussen 2 en 100 ligt, de atomaire verhouding van zuurstof uit (c) of (e) tot het magnesium van (a) tussen 0,1 en 5 ligt; met als cokatalysator B een of meer organoaluminium- en/of boorverbindingen.
2. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als component (a), ethylbutylmagnesium, butyloctylmagnesium, dibutylmagnesium of dihexylmagnesium al dan niet in situ omgezet met ten hoogste twee molequivalenten van een alcohol t.o.v. het magnesium tot een alkyl-alkoxymagnesium-verbinding, wordt gebruikt.

3. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat als component (b), diethylaluminiumchloride, sesquiethylaluminiumchloride,  
5 monoethylaluminiumchloride wordt toegepast of mengsels daarvan.
4. Katalysatorsysteem volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat als component (c), hexanol, decanol, 2-ethylhexanol, t-butyl-methylether,  
10 diethylether, trifenylsilanol, di(difenylhydroxysila)ether, 1,2-dihydroxyethaan, 1,3-dihydroxypropaan en 2-ethyl-hexa-1,3-diol of een mengsel daarvan gebruikt wordt.
5. Katalysatorsysteem volgens een der conclusies 1-4,  
15 met het kenmerk, dat als component (d) tetrabutoxytitaan en/of titaantetrachloride wordt toegepast.
6. Katalysatorsysteem volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de molverhouding aluminium en/of  
20 boor van component (b) tot het magnesium van component (a) tussen 2,5 en 10 ligt.
7. Katalysatorsysteem volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de molverhouding van magnesium van component (a) tot overgangsmetaal van component  
25 (d) tussen 2 en 50 ligt.
8. Katalysatorsysteem volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de molverhouding van de zuurstof bevattende verbinding, component (c) ten opzichte van het magnesium, component (a) ligt tussen 0,5 en 4.
- 30 9. Werkwijze voor de homo- of copolymerisatie van etheen of etheen met een of meer  $\alpha$ -olefinen met 3-12 C-atomen en eventueel een of meer niet-geconjugeerde diënen in solutie, met het kenmerk, dat een katalysator wordt toegepast volgens een der  
35 conclusies 1-8.

10. Katalysatorsysteem en een werkwijze voor de homo- of  
copolymerisatie van etheen of etheen met een of meer  
 $\alpha$ -olefinen met 3-12 C-atomen en eventueel een of meer  
niet-geconjugeerde diënen in solutie zoals in  
5 hoofdzaak beschreven in de beschrijvingsinleiding  
en/of de voorbeelden.

**SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN**

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type  
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de  
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

|                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                                                                   |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE                                                                                                                                        |  | KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE<br>7620BE                                                                                                 |  |
| Belgische nationale aanvraag nr.<br><br>9301005                                                                                                                                |  | Datum van indiening<br><br>27 september 1993                                                                                                      |  |
|                                                                                                                                                                                |  | Ingeroepen voorrangsdatum                                                                                                                         |  |
| Aanvrager (Naam)<br><br>DSM N.V.                                                                                                                                               |  |                                                                                                                                                   |  |
| Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type<br><br>21 januari 1994                                                                                        |  | Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.<br><br>SN 22896 BE |  |
| I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)                                                       |  |                                                                                                                                                   |  |
| Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB<br><br>Int. cl. <sup>5</sup> : C 08 F 10/02, C 08 F 4/615 |  |                                                                                                                                                   |  |
| II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK                                                                                                                                      |  |                                                                                                                                                   |  |
| Onderzochte minimum documentatie                                                                                                                                               |  |                                                                                                                                                   |  |
| Classificatiesysteem                                                                                                                                                           |  | Classificatiesymbolen                                                                                                                             |  |
| Int. cl. <sup>5</sup>                                                                                                                                                          |  | C 08 F                                                                                                                                            |  |
| Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen                                         |  |                                                                                                                                                   |  |
| <div style="border: 1px solid black; height: 100px; width: 100%;"></div>                                                                                                       |  |                                                                                                                                                   |  |
| III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK<br>(Opmerkingen op aanvullingsblad)              |  |                                                                                                                                                   |  |
| IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK<br>(Opmerkingen op aanvullingsblad)                  |  |                                                                                                                                                   |  |

# VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9301005

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
IPC 5 C08F10/02 C08F4/615

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 5 C08F

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

| Categorie * | Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages    | Van belang voor conclusie nr. |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| A           | FR,A,2 464 965 (HERCULES) 20 Maart 1981<br>zie voorbeeld 1                                 | 1                             |
| A           | GB,A,2 057 469 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY)<br>1 April 1981<br>zie voorbeeld 1              | 1                             |
| A           | EP,A,0 185 520 (EXXON RESEARCH AND<br>ENGINEERING COMPANY) 25 Juni 1986<br>zie voorbeeld 8 | 1                             |

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

\* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

10 Mei 1994

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Fischer, B

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE  
Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek  
BE 9301005

| In het rapport<br>genoemd octrooigescrift | Datum van<br>publicatie | Overeenkomend(e)<br>geschrift(en) | Datum van<br>publicatie |
|-------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| FR-A-2464965                              | 20-03-81                | GEEN                              |                         |
| GB-A-2057469                              | 01-04-81                | JP-C- 1506904                     | 13-07-89                |
|                                           |                         | JP-A- 56030407                    | 27-03-81                |
|                                           |                         | JP-B- 63056249                    | 07-11-88                |
|                                           |                         | BE-A- 884865                      | 16-12-80                |
|                                           |                         | CA-A- 1140913                     | 08-02-83                |
|                                           |                         | DE-A- 3031573                     | 26-03-81                |
|                                           |                         | FR-A, B 2463779                   | 27-02-81                |
|                                           |                         | NL-A- 8004694                     | 24-02-81                |
|                                           |                         | US-A- 4485035                     | 27-11-84                |
| EP-A-0185520                              | 25-06-86                | US-A- 4579834                     | 01-04-86                |
|                                           |                         | AU-B- 588265                      | 14-09-89                |
|                                           |                         | AU-A- 5118185                     | 19-06-86                |
|                                           |                         | CA-A- 1263103                     | 21-11-89                |
|                                           |                         | JP-A- 61143406                    | 01-07-86                |
|                                           |                         | US-A- 4657997                     | 14-04-87                |