

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **147620 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 0308/77

(51) Int.Cl.³: **C 01 G 1/06**

(22) Indleveringsdag: 25 jan 1977

C 01 G 23/02

(41) Alm. tilgængelig: 31 jul 1977

C 01 G 31/04

(44) Fremlagt: 22 okt 1984

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 30 jan 1976 IT 19748/76 13 jul 1976 IT 25257/76

(71) Ansøger: *SNAMPROGETTI S.P.A.; Milano, IT.

(72) Opfinder: Margherita *Corbellini; IT, Alberto *Greco; IT.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patentbureau

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af metalchlorid-
blandinger indeholdende titan- eller vanadium-
trichlorid**

DK 147620 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af metalchloridblandinger indeholdende titan- eller vanadiumtrichlorid.

Metalchloridblandinger indeholdende titan- eller vanadiumtrichlorid kan benyttes som polymerisationskatalysatorer sammen med organoaluminiumforbindelser. Fremstillingen af titan- og vanadiumchlorider ved reducerende fremgangsmåder er beskrevet i litteraturen. J. Barksdale beskriver i "Titanium, Its Occurrence, Chemistry and Technology", New York 1966, s. 148 - 155, reduktionen af titantetrachlorid i dampfase med metallisk magnesium. Ved denne fremgangsmåde opnås metallisk titan; der er ikke mulighed for at stoppe reduktionen på metalchloridblandings-

trinnet.

I DE-offentliggørelsesskrift nr. 21 58 956 beskrives fremstillingen af violet titantrichlorid ved elektrokemisk reduktion; man opnår mere eller mindre rent titantrichlorid, der imidlertid ikke er direkte anvendeligt i polymerisationskatalysatorer.

Det er også kendt at fremstille titantrichlorider ved reduktion af TiCl_4 ved følgende fremgangsmåder:

- a) Med hydrogen under drastiske betingelser (500°C til 700°C). Det opnåede produkt er på grund af den høje temperatur, der er anvendt, kun lidt virksomt ved polymerisationen af olefiner,
- b) med metaller såsom aluminium, antimon og andre ved temperaturer lig med eller højere end 200°C . I dette tilfælde er ikke alle metaller velegnede, da omsætningen for mange metaller vedkommende kun sker i begrænset omfang eller slet ikke finder sted. En sådan ulempe kan ganske vist afhjælpes ved at anvende polære opløsningsmidler, f.eks. dimethylformamid, tetrahydrofuran, dimethoxyheptan, men i sådanne tilfælde er det opnåede titantrichlorid komplekst forbundet med det polære opløsningsmiddel og er ikke af interesse til fremstilling af katalysatorer. Også anvendelsen af flydende amalgam kan afhjælpe nævnte ulempe (US patentskrift nr. 3 658 723), men alle metallerne har meget begrænset opløselighed i kviksølv, således at en sådan fremgangsmåde kræver en stor mængde af dette metal, som kun vanskeligt kan skilles fra titantrichloridet. Desuden er disse produkter ikke særligt aktive ved polymerisation,
- c) med metalalkyler, en fremgangsmåde der tillader at anvende moderate temperaturer, men som anvender forholdsvis kostbare materialer, som også er yderst reaktionsdygtige og farlige. Ved denne fremgangsmåde er det ikke muligt at anvende overgangsmetaller, hvis alkyler ikke er tilstrækkeligt stabile for praktisk anvendelse,
- d) med carbonylforbindelser af overgangsmetaller med lav valens f.eks. mangancarbonyl således som beskrevet i det danske patent nr. 146.027. Der er herved den fordel, at reduktionen opnås med et metal, der ikke reagerer som et sådant. De således opnåede

titanchlorider udviser en god katalysevirkning ved polymerisation af umættede carbonhydrider, enten alene eller i blandinger.

e) Der kendes endvidere fra U.S. Patentskrift nr. 3.179.601 en fremgangsmåde til fremstilling af en polymerisations-initiator, ved hvilken magnesiumdampe omsættes med titantetrachloriddampe over et bad af smeltet magnesium. Titantetrachloriddampene indføres i reaktionszonen sammen med en inert bæregas, og den resulterende gasstrøm indeholdende reaktionsprodukterne mellem titantetrachlorid - og magnesiumdampene ledes til en køle- og udfældningszone. Der opnås herved et brunt pyrofort, pulverformet reaktionsprodukt indeholdende magnesium, titan og chlor. Den præcise kemiske struktur af dette reaktionsprodukt kendes ikke ifølge patentskriftet.

Det angives, at reaktionsproduktet kan initiere polymerisationen af ethylen og propylen. Det angives ikke, hvor stort udbyttet ved polymerisationen er.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af metalchloridblandinger indeholdende titan- eller vanadiumtrichlorid benytter man sig ligeledes af en reaktion mellem f.eks. magnesiumdampe og en titanforbindelse.

Ved fremgangsmåden fordampes Al, Mg, Cr, Mn eller Fe under et vakuum på 10^{-1} til 10^{-6} Torr, og de således opnåede dampe omsættes med $TiCl_4$ eller VCl_4 , og det ejendommelige ifølge opfindelsen er at omsætningen mellem metaldampene og $TiCl_4$ eller VCl_4 udføres ved en temperatur mellem -80 og $+20^{\circ}C$, eventuelt i nærværelse af en halogendonor.

Gennem fremgangsmåden ifølge opfindelsen bliver det muligt at reducere titantetrachlorid eller vandiumtetrachlorid indtil det trin, hvor der foreligger metalchloridblandinger indeholdende titan- eller vanadiumtrichlorid. Reduktionen sker under milde kontrollerbare temperaturbetingelser. Man opnår på denne måde produkter med godt differentierbare fysiske egenskaber og tilsvarende variable katalytiske aktiviteter. Metalchloridblandingerne kan direkte tjene som katalysatorer til polymerisation og copolymerisation af α -olefiner under anvendelse af aluminiumalkylforbindelser som co-katalysatorer. Disse fordele ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen og de herved opnåede produkter kunne ikke forudses udfra kendskabet til de kendte

reduktionsfremgangsmåder.

Ved fremgangsmåden fordampes Al, Mg, Cr, Mn eller Fe f.eks. ved hjælp af elektriske modstande, elektronstråler, ved induktion samt ved anvendelse af høje frekvenser, laserstråler, elektriske gnister eller spændingsbuer. Fordampningen sker fortrinsvis ved 10^{-3} til 10^{-6} Torr ved temperaturer, der varierer alt efter det anvendte metal og sædvanligvis ligger ved 800 - 2500°C, således som beskrevet af P. L. Timms, Angew. Chem., Bd. 14, s. 273 (1975).

Metaldampene omsættes fortrinsvis med $TiCl_4$ eller VCl_4 ved -60 til -20°C.

$TiCl_4$ eller VCl_4 kan anvendes til reaktionen enten i ren tilstand eller fortyndet med et inert opløsningsmiddel valgt blandt alifatiske eller aromatiske, mættede eller umættede carbonhydrider og halogenerede carbonhydrider, såsom chlorhexan og fluorbenzen.

Valget af opløsningsmidlet eller opløsningsmiddelblandingen retter sig efter de anvendte betingelser (størknings- og fordampningstemperaturer under det anvendte tryk).

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnåede metalchloridblandinger kan sammen med organoaluminiumforbindelser anvendes som polymerisationskatalysatorer for olefiner. Et sådant katalysatorsystem er egnet til polymerisation og copolymerisation af ethylen og højere α -olefiner til henholdsvis lavtrykspolyethylen (high density) og isotaktisk polypropylen og ligeledes til polymerisation af butadien til 1,4-trans-polybutadien og af isopren til 1,4-cis-polyisopren med særdeles gode udbytter.

Som nævnt kan omsætningen mellem metaldampene og $TiCl_4$ eller VCl_4 udføres i nærværelse af en halogendonør. Det bliver herved muligt at opnå et produkt, der sammen med en organoaluminiumforbindelse giver særligt gode resultater ved polymerisation af α -olefiner, især af ethylen som sådant eller i blanding med en eller flere af dettes højere homologe, under opnåelse af høje udbytter. Mere specielt opnås et sådant produkt ved fordampning af magnesium eller en legering heraf og efterfølgende kondensation af dampene i et inert fortyndingsmiddel indeholdende $TiCl_4$ og halogendonoren.

Ved anvendelsen kan den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnåede metalchloridblanding benyttes således som den er fremstillet sammen med organoaluminiumforbindelsen ved

opslemningspolymerisation af f.eks. ethylen uden efterfølgende adskillelser, filtreringer eller elueringer. Den kan også anvendes efter at den er blevet dispergeret på en inert bærer, der endog ved polymerisation af ethylen i gasfasen kan være selve polyolefinen, hvorved tilstedeværelsen af et carbonhydridholdigt dispergeringsmiddel kan undgås. Justering af molekylvægten med hydrogen indenfor et bredt molekylvægtsområde (MFI (smelteindeks) 0.1 til MFI 15) bevirker ikke tab i udbyttet af polymer.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere gennem nedenstående eksempler.

Eksempel 1

Fremstilling af blandingen TiCl_3 , AlCl_3 .

Der anvendes en rotationskolbe, i hvis midte der er anbragt en wolframtråd, der er forbundet med en elektrisk kraftkilde. Under kolben er anbragt et afkølingsbad horisontalt. I toppen af apparatet er der arrangementer for nitrogentilledning og vakuum. Inden i den spiralformet opvundne wolframtråd er anbragt 160 mg ren aluminium i flageform. Kolben fyldes under nitrogen med 250 ml vandfrit decan, der indeholder TiCl_4 i en mængde svarende til 30% af opløsningsmidlet. Den roterende kolbe afkøles med et bad, der har en temperatur på -40°C , hvorefter vakuum sættes på ved hjælp af en diffusionspumpe, indtil der nås 10^{-4} Torr. Når disse betingelser er opnået, opvarmes tråden indtil metallet er fordampet. Det fordampede metal reagerer straks med TiCl_4 , hvorved der fremkommer et meget fint mørkebrunt bundfald. Efter at fordampningen er tilendebragt, sættes kolben atter under tryk, og den bringes op til stuetemperatur ved at tilføre nitrogen, hvorefter opslæmningen bringes op på 150°C i 3 timer. Efter filtrering og tørring analyseres det således opnåede violette produkt:

$\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{ TiCl}_3$	Ti%	Al%	Cl%
Beregnet	24,12	4,52	71,36
Fundet	24,01	4,90	69,80

Eksempel 2

Der anvendes det samme apparat og den samme fremgangsmåde som i eksempel 1. Der tilsættes 190 mg metallisk rent Mg i trådform og 250 ml octan, der indeholder 2% TiCl_4 . Efter at der er afkølet til -60°C og et vakuum på 10^{-4} Torr er opnået, påbegyndes fordampningen af metallet, og den tager 5 minutter. Man iagttager dannelsen af et fint brunviolet bundfald. Kolben bringes atter på stuetemperatur og normalt tryk. En prøve bringes op på 125°C i 4 timer, hvorefter opslæmningen filtreres, og det violette bundfald vaskes med n-heptan indtil TiCl_4 fuldstændig er fjernet. Herefter analyseres det faste produkt efter at det er tørret i vakuum (2 g): $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{TiCl}_3$

	Ti%	Mg%	Cl%
Beregnet	23,76	5,94	70,28
Fundet	22,97	5,8	67,1

De to prøver, den ubehandlede og den behandlede, har når de analyseres med røntgenstråler γ -struktur.

Eksempel 3

Man anvender det samme apparatur og den samme fremgangsmåde som i eksempel 2, idet man anvender en koncentration af TiCl_4 i n-octan på 14%.

Der opnås et brunviolet produkt, der filtreres, vaskes med n-heptan indtil TiCl_4 er forsvundet, hvorefter der atter opslæmnes i n-heptan og analyseres. Analysen giver $\text{Mg}_1\text{Ti}_{1.84}\text{Cl}_4$.

Eksempel 4

Der anvendes det samme apparatur og den samme fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 1. Der tilsættes 0,240 g metallisk magnesium i trådform og 300 ml n-octan, der indeholder 0,07% TiCl_4 og 12% n-chlorhexan som halogendonor. Efter afkøling til -60°C tilvejebringes et vakuum på 10^{-4} Torr og magnesiumet fordampes i løbet af 7 minutter. Herved dannes et fast, lyst brunt produkt, der opsamles på et filter, vaskes med n-heptan og holdes ved 100°C i opløsningsmidlet i 2 timer. Analysen viser følgende molsammensætning: $\text{Mg}_{3.1}\text{Ti}_1\text{Cl}_{7.8}$.

Eksempel 5

Der anvendes det samme apparat og fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 1.

I kolben indføres 0,180 g metallisk Mn i flageform og 250 ml octan, der indeholder 2% TiCl_4 . Efter afkøling til -60°C og efter at et vakuum på 10^{-4} Torr er opnået, påbegyndes fordampningen af metallet, der er fuldendt i løbet af 3 minutter. Der observeres en dannelse af et brunviolet bundfald. Kolben bringes tilbage til stuetemperatur og normalt tryk, hvorefter suspensionen filtreres, vaskes med n-hexan indtil TiCl_4 er forsvundet fuldstændig, hvorefter produktet tørres i vakuum og analyseres.

Analysen giver:

2 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{MnCl}_2$	Ti%	Cl%	Mn%
Beregnet	22,0	65,30	12,63
Fundet	22,0	63,4	14,4

Eksempel 6

Der anvendes det samme apparatur og fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 1. Der tilsættes 0,25 g metallisk Fe i form af spåner og 250 ml vandfrit n-octan, der indeholder 5% TiCl_4 . Efter afkøling til -50°C og efter at et vakuum på 10^{-3} Torr er nået, påbegyndes fordampningen af metallet, der tager 5 minutter. Der observeres dannelse af et fast rødbrunt produkt, der opsamles på et filter, vaskes med vandfrit hexan og tørres i vakuum. Herved opnås 1,87 g af et produkt, der har følgende analyse:

$\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{TiCl}_3$	Ti%	Fe%	Cl%
Beregnet	21,99	12,89	65,19
Fundet	21,73	12,70	66,90

Eksempel 7

Der anvendes det samme apparatur og den samme fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 1. I kolben indføres 0,120 g magnesiumtråd og 250 ml n-octan, der indeholder 3 ml VCl_4 . Efter afkøling til -60°C og opnåelse af et vakuum på 10^{-3} Torr påbegyndes fordampningen af metallet, der tager 5 minutter. Der observeres dannelsen af et fast mørkebrunt produkt, der vaskes med n-heptan for at fjerne overskydende VCl_4 , hvorefter der genopslættes i n-heptan. Analysen giver $\text{Mg}_1\text{V}_{2,1}\text{Cl}_{3,80}$.

Eksempel 8

Man anvender det samme apparatur og den samme fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 1. I kolben indføres 1 g metallisk chrom i form af klumper og 250 ml n-heptan, der indeholder 10 ml TiCl_4 . Efter afkøling til -80°C og efter at et vakuum på 10^{-4} Torr er nået, påbegyndes fordampningen af metallet, der tager 20 minutter for at være fuldendt. Der observeres dannelse af et fast grønligt produkt, der opsamles på et filter og vaskes med heptan for at fjerne overskydende TiCl_4 . Herefter opslættes atter i heptan. Analysen giver:

$\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ TiCl}_3$	Ti%	Cr%	Cl%
Beregnet	23,19	8,37	68,44
Fundet	23,40	8,20	67,60

Eksempel 9

Fremstilling af en katalysator med et forhold Mg/Ti højere end 0,5.

Der anvendes det samme apparat som beskrevet i eksempel 1. wolframspiralen tilføres 800 mg Mg i nåleform. 500 ml kolben tilføres under nitrogen 130 ml vandfrit og udluftet n-heptan, 20 ml 1-chlorhexan som halogendonør lig med 146 mmol og 0,15 ml TiCl_4 svarende til 1,35 mmol.

Kolben afkøles til -70°C , og der påføres et vakuum på 10^{-3} Torr, hvorefter spiralen opvarmes, således at metallet fordamper. Der dannes et meget fint gråbrunt bundfald. Efter at fordampningen er tilendebragt (ca. 15 minutter) indføres nitrogen i apparatet, og kolben bringes tilbage til stuetemperatur, hvorefter man stopper omrøringen. Analyse for opslætningen gav følgende molforhold: Mg til Ti = 24 ; Cl til Ti = 45.

Polymerisation.

En 5-liter autoklav, der har en ankeromrører, fyldes med 2 liter vandfrit og udluftet n-heptan, 4 mmol $\text{Al}(\text{iso Bu})_3$ og en mængde katalysator, der er fremstillet ifølge dette eksempel, svarende til 0,01 mg-atom elementært titan. Temperaturen hæves til 85°C , hvorefter der tilføres 5 kg/cm^2 hydrogen og $3,5 \text{ kg/cm}^2$ ethylen. Der tilføres ethylen kontinuert, således at det totale tryk holdes konstant i 1 time. Herved opnås 350 g polyethylen, der har MFI = 9,8 g/10 min. og $d = 0,9690 \text{ g pr. cm}^3$. Den specifikke aktivitet er 200000 g polymer pr. gram titan pr. time og pr. atmosfære ethylen.

Eksempel 10

Man benytter syntesemetoden ifølge eksempel 9, idet man anvender bromhexan som halogendønør. Der opnås en opslætning, der har følgende analyse:

Mg til Ti forhold = 16,5; (Br + Cl) til Ti forhold = 33.

Ved polymerisationen af ethylen under de i eksempel 17 anvendte betingelser opnåedes der 165 g polymer, der havde en MFI = 4,18 g/10 min. svarende til en specifik aktivitet på 98000 g pr. gram Ti pr. time og pr. atmosfære ethylen.

Eksempel 11

Med samme fremgangsmåde som i eksempel 9 og de samme reaktanter fremstilledes adskillige katalysatorer, der havde forskellige Mg til Ti forhold, og hvis aktiviteter ved polymerisationen af ethylen undersøgte ved de samme betingelser som i eksempel 9. Resultaterne er angivet i tabel 1.

Tabel 1

$\frac{\text{Mg}}{\text{Ti}}$	Specif. aktivitet i g polym. pr. g kat. pr. time og pr. atm. C_2H_4	MFI g/10 min.	Tilsyneladende vægtfylde g/cm ³	$\frac{\text{MFI}_{21}}{\text{MFI}_{2.1}}$
5,0	47.000	16,0	0,25	22
9,0	57.000	6,8	0,23	34
13,4	90.000	11,4	0,22	35
16,5	95.000	11,3	0,24	28
22,7	125.000	10,3	0,22	36
25,0	200.000	9,8	0,24	23
35,0	280.000	10,1	0,20	35

Eksempel 12

Der anvendes et apparat som det i eksempel 1 beskrevet.

I wolframtråden anbringes 1,096 g ren metallisk magnesiumtråd, medens 1 liters kolben fyldes med 130 cm³ vandfrit ligroin, der indeholder 1 mmol TiCl₄ sammen med 66,7 mmol SnCl₄ som halogendonor. Magnesiumet fordampes fuldstændig i løbet af 40 minutter i et vakuum på 0,09 Torr, idet kolben holdes i rotation ved -60°C til -70°C. Kolben bringes op på stuetemperatur og normalt tryk, og omrøringen fortsættes i ca. 1 time. I løbet af denne tid forandres opslæmningens farve fra mørk brun til gråhvid. Der udføres filtrering på en porøst G3 filtermembran, derefter vaskes med vandfrit heptan, og den faste rest genopslæmmes i heptan.

Analyse af opslæmningen giver følgende resultater:

Ti = 5,77 mmol pr. liter; Mg = 181 mmol pr. liter

Sn = 170 mmol pr. liter ; Cl = 731 mmol pr. liter.

Eksempel 13

I wolframtråden anbringes 1,0 g ren magnesiumtråd. Kolben fyldes i den angivne rækkefølge med 130 ml vandfrit toluen og 1 mmol TiCl₄, hvilket giver opløsningen et gult skær. Herefter tilsættes ved -78°C 2 mmol diethylphthalat dråbevis. Opløsningen går fra gul til lys grøn. Derefter tilsættes 66,7 mmol vandfrit SnCl₄ som halogendonor, hvilket giver et gult-orange skær. En olieagtig orange substans falder til bunds på kolbens bund. Magnesium fordampes i 40 minutter i vakuum på 0,06 Torr, idet man holder kolben i rotation ved -78°C. Herefter bringes kolben tilbage til stuetemperatur og normalt tryk, og der omrøres i ca. 1 time. I løbet af denne tid går opslæmningen fra mørk brun til gul. Opslæmningen opsamles på et filter, vaskes med vandfrit heptan og genopslæmmes i heptan.

Analyse af opslæmningen giver følgende resultater:

Ti = 7,74 mmol pr. liter ; Mg = 235 mmol pr. liter

Sn = 190 mmol pr. liter ; Cl = 897 mmol pr. liter.

Eksempel 14

I wolframtråden anbringes 809,5 mg ren magnesiumtråd, medens kolben tilføres 100 ml vandfrit toluen og 1 mmol TiCl_4 , hvilket bibringer opløsningen en gul farve. Herefter tilsættes ved stuetemperatur og under omrøring 2 mmol diethylphthalat. Opløsningen antager et lyst grønt skær. Yderligere tilsættes 43,3 mmol SnCl_3But som halogen-donor, hvilket bibringer opløsningen et gult-orange skær, hvorefter en olieagtig substans falder til bunds på kolbens bund. Magnesium fordampes i 40 minutter i et vakuum på 0,07 Torr, idet man holder kolben i rotation ved -78°C . Kolben bringes tilbage til stuetemperatur og normalt tryk, og omrøringen fortsættes i ca. 2 timer ved stuetemperatur. Opløsningen går fra mørk brun til lys grå i løbet af denne tid. Filtrering, vask med vandfrit heptan og genopslæmning i heptan udføres.

Analyse af opslæmningen giver følgende resultater:

Ti = 7,18 mmol pr. liter ; Mg = 66 mmol pr. liter
Sn = 80 mmol pr. liter ; Cl = 349 mmol pr. liter.

Eksempel 15

970 mg ren magnesiumtråd anbringes på wolframen. Kolben, der indeholder 100 ml vandfrit heptan og 1 mmol TiCl_4 , tilsættes ved stuetemperatur og under omrøring 60 mmol SbCl_5 som halogendonør, destilleret. Opløsningen forbliver klar. Fordampning af magnesium bevirker at suspensionen bliver gulbrun. Herefter dannes et hvidt pulver, der langsomt bliver mørkere, og som går over i gråt og endelig i sort. Filtrering vask med vandfrit heptan og genopslæmning i dette opløsningsmiddel udføres. Analyse af opslæmningen giver følgende resultater:

Ti = 4,60 mmol pr. liter ; Mg = 226 mmol pr. liter
Sb = 95 mmol pr. liter ; Cl = 1,058 mmol pr. liter

Eksempel 16

På wolframtråden anbringes 831,8 mg ren magnesiumtråd. Til kolben, der indeholder 100 ml vandfrit n-heptan, sættes ved stuetemperatur og under omrøring 51,3 mmol destilleret POCl_3 som halogendonør og 1 mmol TiCl_4 . Der dannes et gult bundfald. Magnesiumen fordampes, idet kolben holdes ved -78°C . Suspensionen er gulbrun. Kolben bringes tilbage til stuetemperatur og normalt tryk, og omrøringen fortsættes

i 2 timer ved stuetemperatur. Herved bliver suspensionen svagt gul. Filtrering, vask med n-heptan og genopslæmning i dette opløsningsmiddel udføres.

Analyse af opslæmningen giver følgende resultater:

Ti = 9,62 mmol pr. liter ; Mg = 126 mmol pr. liter

P = 390 mmol pr. liter ; Cl = 655 mmol pr. liter.

Forsøg med ethylenpolymerisation med katalysatorblandinger fremstillet som i eksemplerne 12 til 16 udførtes som beskrevet i eksempel 9 med en polymerisationstid på 2 timer og med et hydrogentryk på 5 kg pr. cm² og et ethylentryk på 5 kg pr. cm². De opnåede resultater er anført i tabel 2.

Tabel 2

Katalysator fra eksempel	Specifik aktivitet i g polym. pr. g Ti pr. time og pr. atmosf. C ₂ H ₄	MFI ₂₁ g/10 min.	$\frac{\text{MFI}_{21}}{\text{MFI}_{2,1}}$	Tilsyneladende vægtfylde g/cm ³
12	34.700	5,00	36	0,30
13	32.500	5,70	31	ikke bestemt
14	13.000	2,90	32	ikke bestemt
15	34.000	6,98	27	0,20
16	8.300	4,32	31	ikke bestemt

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af metalchloridblandinger indeholdende titan- eller vanadiumtrichlorid, ved hvilken man fordamper Al, Mg, Cr, Mn eller Fe under et vakuum på 10^{-1} til 10^{-6} Torr og omsætter de således opnåede dampe med $TiCl_4$ eller VCl_4 , k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen mellem metaldampene og $TiCl_4$ eller VCl_4 udføres ved en temperatur mellem -80 og $+20^{\circ}C$, eventuelt i nærværelse af en halogendonator.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen mellem metaldampene og $TiCl_4$ eller VCl_4 sker ved en temperatur mellem $-60^{\circ}C$ og $-20^{\circ}C$.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen mellem metaldampene og $TiCl_4$ eller VCl_4 sker i nærværelse af et inert fortyndingsmiddel valgt blandt alifatiske eller aromatiske, mættede eller umættede carbonhydrider eller blandt halogenerede carbonhydrider.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3179601