(12) **PATENT**

(19) NO (11) **331777** (13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/655 (2006.01)
C07F 3/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20042535	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.12.06 PCT/EP2002/13954
(22)	Inng.dag	2004.06.17	(85)	Videreføringsdag	2004.06.17
(24)	Løpedag	2002.12.06	(30)	Prioritet	2001.12.20, IT, MI200IA002710
(41)	Alm.tilgj	2004.09.20			
(45)	Meddelt	2012.03.26			

(73) Innehaver: Polimeri Europa SpA, Via E Fermi, 4, IT-72100 BRINDISI, Italia
(72) Oppfinner: Mario Polesello, Via Darsena 19, IT-44100 FERRARA, Italia
Anna Sommazzi, Piazza Mazzini 10, IT-16038 SANTA MARGHERITA LIGURE, Italia
Francesco Masi, Via Galvani, 7/0, IT-26866 SANT'ANGELO LODIGIANO, Italia
Antonio Proto, via Fara 59, IT-28100 NOVARA, Italia
Roberto Santi, Viale Piazza d'Armi, 24 F, IT-28100 NOVARA, Italia
Andrea Vallieri, Via Ferrarese 176, IT-40100 BOLOGNA, Italia
(74) Fullmektig: Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge

(54) Benevnelse: **Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysator samt fremgangsmåte for polymerisering, kopolymerisering og terpolymerisering av olefin-umettede forbindelser**

(56) Anførte publikasjoner: WO 9722633 A, US 3875075 A

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen vedrører en understøttet katalysator inneholdende tian, og dens fremstilling og anvendelse i homo-,ko- og ter-polymerisering av olefin-umettede forbindelser. Den foreliggende oppfinnelse vedrører også et katalytisk system omfattende en understøttet katalysator basert på titan og en kokatalysator valgt fra organoderivater av aluminium. Mere spesielt vedrører oppfinnelsen en katalysator som er understøttet av silika, oppnådd ved å reagere et titanhalokarboksylat og et magnesiumhalokarboksylat med et aluminiumkloralkylderivat, i nærvær av en bærer som omfatter silika med høy porøsitet. De ovennevnte reaksjon finner i alt vesentlig sted i porene til selve silikaet.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av en understøttet katalysator som inneholder titan, som er aktiv for fremstillingen av polymerer, kopolymerer og terpolymerer, med utgangspunkt i olefin-umettede forbindelser.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en fremgangsmåte for polymerisering, kopolymerisering og terpolymerisering av olefinumettede forbindelser, som gjennomføres i nærvær av det katalytiske system som omfatter en understøttet katalysator som inneholder titan og en kokatalysator valgt fra organoderivater av aluminium.

Mere spesielt vedrører den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av en katalysator som er understøttet av silika, ved å reagere ett eller flere titanhalokarboksylater og ett eller flere magnesiumhalokarboksylater med et aluminumkloralkylderivat, i nærvær av en bærer som i det vesentlige omfatter silika med høy porøsitet. Den ovennevnte reaksjon finner i det vesentlige sted i porene til selve silikaet.

Heterogene katalysatorer som i det vesentlige omfatter derivater av magnesium og titan som er understøttet av inerte materialer (f.eks. silika eller aluminiumoksyd) er kjent til å være aktive i polymeriseringen av etylen, særlig i gassfase. US-A-4 359 561 beskriver f.eks. fremstillingen av disse materialer og deres anvendelse, sammen med en aktivator, i polymeriseringen av etylen i gassfase. Fremstillingen av disse materialer har en rekke ufordelaktigheter. Uten hensyn til den inerte bærer er det i realiteten nødvendig å ha (1) minst en titanforbindelse, (2) minst en magnesiumforbindelse, (3) minst en elektrondonor, (4) minst ett borhalogenid, (5) minst en aktivator.

Videre må silikaet, den foretrukne inerte bærer, dehydratiseres ved hjelp av behandling ved 800°C (se eksempel 1 i US-A- 4 379 758).
Endelig kreves høye volumdeler av oppløsningsmidler. Eksempel 1 i US-A-4 379 758 krever igjen 2,5 liter renset THF for å oppløse, etter oppvarming, 41,8 gram $MgCl_2$ og 27,7 gram $TiCl_4$. 500 gram silika impregnert med magnesium og titan suspenderes deretter i 3 liter isopentan og behandles med en 1 M oppløsning av bortriklorid i metylenklorid.

Den samtidige patentsøknad IT MI01A000858 som er innsendt av den samme søker beskriver fremstillingen av titanhalokarboksylater, foretrukket titanklorkarboksylater, som er anvendbare i homo-, ko- og ter-polymerisering av alfa-olefiner med ikke-konjugerte diener.

Disse titanhalokarboksylater er egnet for fremstillingen av EPR elastomerer og EPDM terpolymerer. EP(D)M terpolymerer har i realiteten en tilstrekkelig snever

molekylvektfordeling ($M_w/M_n < 3$), er random ($r_e x r_p \leq 1,0$) og oppnås med aksepterbar produktivitet (omtrent 13-18 kg/g titan).

De katalytiske systemer basert på titan beskrevet i ovennevnte patentsøknad IT MI01A000858 har de velkjente ufordelaktigheter hos homogene katalytiske systemer, f.eks. problemer med produksjon av høye molekylvekter og utilfredstillende utbytte. I tillegg er de ikke egnet for kopolymeriseringen av alfa-olefiner.

Andre eksempler på katalysatorer er beskrevet i WO-A-9722633 som omhandler understøttede katalysatorer for etylen-buten kopolymerisering som omfatter Si, Mg, Al, Ti og Cl hvor silikabæreren først reageres med aluminiumalkylklorid, og deretter med en forbindelse av Mg og en forbindelse av Ti.

US-A-3875075 omhandler $(C_{13}C{=}OO)2Mg$ som en katalysatorkomponent for polymeriseringen av etylen.

En katalysator basert på titan som er understøttet av silika er nå blitt fremstilt med fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen, som overvinner de ulemper som er beskrevet over, da den kan anvendes for homo-, ko- og ter-polymerisering av olefin-umettede forbindelser, med middels til høye utbytter. Katalysatoren oppnådd ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen tillater også oppnåelse av høye molekylvekter når dette er ønskelig.

Med hensyn til US-A-4 379 758, har fremstillingen av den understøttede katalysator ifølge oppfinnelsen også den betydelige fordel at den er svært enkel og krever minimale mengder av ikke-polare løsningsmidler. Videre er der ikke noe forbehandlingstrinn av silikaet ved høye temperaturer.

I overensstemmelse med dette vedrører den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av en katalysator understøttet av silika, som er aktiv i polymeriseringen, kopolymeriseringen og terpolymeriseringen av olefin-umettede forbindelser, hvor ovennevnte silika har et overflateareal som er ≥ 200 m2/g, et totalt kumulativt porevolum som er større enn 1 ml/g, som målt med BET metoden, en mengde av totale overflatehydroksyler (isolert, vicinal, geminal) fra 0,4 til mindre enn 1,0 mekv/g, en gjennomsnittlig partikkeldiameter fra 5 µm til 100 µm, et innhold av fri fuktighet som er lavere enn eller lik 2 vekt%, hvor katalysatoren inneholder fra 0,5 til 3,0 vekt% titan basert på totalvekten av katalysatoren, og inneholder videre Si, Mg, Al and Cl i den etterfølende atomsammensetning basert på titan: $Si_{20\text{-}70}Mg_{0,5\text{-}10}Al_{0,2\text{-}1}Ti_1C_{l5\text{-}40}$, kjennetegnet ved at fremgangsmåten omfatter de etterfølgende trinn:

(i) avsetning i porene til ovennevnte silika av minst en opp-løsning av
(i1) minst en magnesiumforbindelse valgt fra bis-magnesiumhalokarboksylater og halogenmagnesiumhalokarboksylater med generell formel (II)

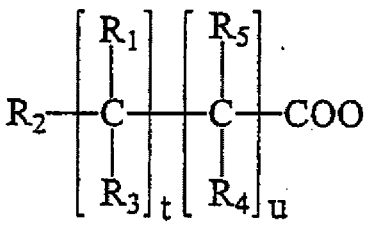
$$MgX'_m(R'\text{-}COO)_{(2-m)} \quad (II)$$

hvor
-X' er halogen, med utelukkelse av jod;
-m er valgt fra 0 til 1;
-R' er et klorert monofunksjonelt hydrokarbylradikal med fra 1 til 20 karbonatomer og fra 1 til 6 kloratomer; og
(i2) minst en titanforbindelse valgt fra titanhalokarboksylater med den generelle formel (I):

$$(RCOO)_nTiX_p \quad (I)$$

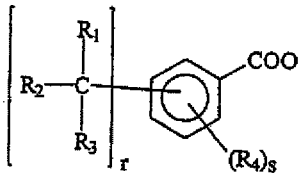
hvor
-$p + n = 3, 4$;
-$n \geq 1$;
-R har den samme betydning som R';
-X er valgt fra klor, brom, alkoksyl, karboksyl, beta-dikarbonyl;
og hvori atomforholdet mellom Mg i (II) og Ti i (I) er fra 0,5/1 til 10/1;
(ii) deretter avsetning, på silikaet inneholdende forbindelsene av magnesium og titan oppnådd på slutten av trinn (i), av en oppløsning av en eller flere halogenalkylforbindelser av aluminium valgt fra dem med den generelle formel
(III) $AlR''_nX''_{3-n}$ (n = 1 eller 2) og
(IV) $Al_2R''_nX''_{6-n}$ (n = 1-5)
hvor R'' er en C_1-C_{20} alkylgruppe, X'' er klor eller brom; og hvor forholdet mellom summen av halogenatomene i (III) og/eller (IV) og de totale karboksylgrupper i (I) og (II) varierer fra 0,3/1 til 10/1;
(iii) oppnåelse av en understøttet katalysator bestående av porøs silika som inne i porene inneholder forbindelser av magnesium, titan, aluminium og biprodukter som i alt vesentlig er basert på aluminium, ved reaksjon, inne i silikaporene, inneholdene forbindelser av Ti, Mg, Al, oppnådd på slutten av trinn (ii), mellom halogenalkylforbindelser av aluminium med generell formel (III) eller (IV) og forbindelser (I) og (II); (iv) utvinning av den understøttede katalysator som oppnås på slutten av trinn (iii), etter eliminering ved vasking av de aluminiumbaserte biprodukter.

R'-COO karboksylgruppene i formel (II) og R-COO karboksylgruppene i den generelle formel (I) er valgt fra:
(1)



hvori R1, R2, R3, R4 og R5, som er like eller forskjellige, er valgt fra H, Cl, et monofunksjonelt hydrokarbylradikal med minst ett av dets hydrogenatomer substituert med klor, med den betingelse at minst en av restene fra R1 til R5 er klor eller en monofunksjonell hydrokarbylgruppe inneholdende klor; og t og u varierer uavhengig fra 0 til 10.

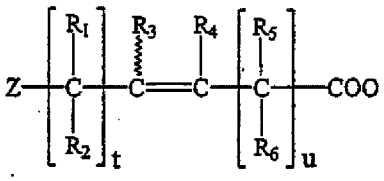
Ikke-begrensende eksempler på disse derivater er representert ved:
CCl_3COO, $CCl_3CH2COO$, $CCl_3(CH_2)_2COO$, $CHCl_2COO$, CH_3CCl_2COO, $C_6H_5CCl_2CH_2COO$, $(C_6H_5)_2CClCOO$, $CH_3CH_2CCl_2COO$, $C_6H_5(CH_2)_3CHClCOO$, $ClC_6H_4CHClCOO$, $ClC_6H_4CH_2COO$, $Cl_2C_6H_3CH_2COO$, 2-cyklopropyl-2,2-dikloreddiksyre.
(2)



hvori:
R_1, R_2, R_3 og R_4 har den samme betydning som definert over, med den betingelse at minst en av restene R_1 til R_4 er klor, eller en monofunksjonell hydrokarbylgruppe inneholdende klor; r og s varierer uavhengig fra 0 til 5, med den betingelse at r+s er fra 1 til 5.

Ikke-begrensende eksempler på disse derivater er representert ved:
$Cl_3CC_6H_4COO$, $ClCH_2C_6H_4COO$, $ClCH_2C_6H_2Cl_2COO$, C_6Cl_5COO.

(3)



hvori:

R_1, R_2, R_3, R_4 og R_5 har den samme betydning som definert over, Z, R_5, R_6 har den samme betydning som de andre substituenter, med den betingelse at minst en av restene Z og R_1-R_6 er klor, eller en monofunksjonell hydrokarbylgruppe inneholdende klor; idet t og u uavhengig varierer fra 0 til 10, foretrukket fra 0 til 2.

Ikke-begrensende eksempler på disse derivater er representert ved:
$CCl_3CH=CHCOO$, $CCl_3CCl=CClCOO$, $CCl_2=CClCCl_2COO$.

(4) R-COO hvori R er et monofunksjonelt hydrokarbylradikal valgt fra cykloalkyl, polycykloalkyl, cykloalkenyl, polycykloalkenyl, med fra 3 til 20 karbonatomer, substituert med minst ett klor, eller med hydrokarbylgrupper inneholdende minst ett klor.

Ikke-begrensende eksempler på disse derivater er representert ved:
2-klorcykloheksankarboksylsyre, 2,2-diklorcyklopropankarboksylsyre, 2,2,-3,3-tetra-klorcyklopropankarboksylsyre, perklorcykloheksankarboksylsyre, cykloheks-2-en-2-triklor-metylkarboksylsyre.

Katalysatoren fremstilt ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse har en atom-sammensetning $Si_{20-70}Mg_{0,5-10}Al_{0,2-1}Ti_1C_{15-40}$ og er aktiv i homopolymeriseringen, kopolymeriseringen og terpolymeriseringen av olefin-umettede forbindelser. Spesielt er den ovennevnte katalysator aktiv i homopolymeriseringen av alfa-olefiner, i kopolymeriseringen av etylen og alfa-olefiner, i kopolymeriseringen av etylen med cykliske olefiner, i terpoly-meriseringen av etylen-alfa-olefiner-ikke-konjugerte diener.

Titaninneholdet i den understøttede katalysator som således oppnås kan variere innen et stort område. Foretrukket har den ovennevnte katalysator et titaninnhold som er større enn 0,5 vekt%, mer foretrukket fra 0,6 til 3,0 vekt%, og enda mere foretrukket fra 0,6 til 2 vekt%, med hensyn til totalvekten av den faste katalysator.

Som allerede nevnt, strekker molforholdet Mg/Ti i katalysatoren seg fra 0,5/1 til 10/1. Mere spesielt, for lav-temperatur homo-, ko- og ter-polymeriseringsprosesser ($\leq 100^{\circ}C$), er det ovennevnte forhold foretrukket fra 0,5/1 til 4/1, mens for høy-temperatur (ko)polyme-ringsprosesser (fra 100°C til 260°C) er det foretrukne nevnte forhold fra 5/1 til 8/1.

Foretrukket kan trinn (i) i fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse gjennomføres ved den etterfølgende rekkefølge av operasjoner: (ia) fremstilling av en hydrokarbonoppløsning av forbindelser (I) og (II); (ib) behandling av silikaet med et volum av oppløsningen av (I) og (II) som er fra 15% til 50%, foretrukket fra 20% til 45%, høyere

enn det totale kumulative porevolum av silikaet, hvor ovennevnte behandling forlenges inntil nesten fullstendig avsetning av forbindelser (I) og (II) i silikaporene; (ic) eliminering, foretrukket ved redusert trykk, av løsningsmiddelet som anvendes for å oppløse (I) og (II). Trinn (i) gjennomføres foretrukket ved romtemperatur, eller ved en temperatur som er fra 20 til 30°C, i nærvær av midler som er egnet for omrøring av blandingen av silika og oppløsning av (I) + (II). Det kan gjennomføres ved å tilsette silikaet til oppløsningen av (I) og (II), eller vice versa. På slutten av trinn (ic), eller etter elimineringen av løsningsmiddelet, oppnås et silika i hvis porer magnesium- eller titanderivater er avsatt.

Foretrukket kan trinn (ii) gjennomføres ved å anvende den samme prosedyre som beskrevet for trinn (i) etter oppløsning av halogenalkylderivatet av aluminium (III) og/eller (IV) i et passende inert løsningsmiddel. I dette tilfellet behandles silikaet også med et volum av oppløsning som er fra 15% til 50%, foretrukket fra 20% til 35%, høyere enn det totale kumulative porevolum av silikaet.

Foretrukket gjennomføres trinn (iii) ved å oppvarme silikaet oppnådd på slutten av trinn (ii) til en temperatur fra 30°C til 120°C, foretrukket fra 40°C til 100°C.

Trinn (iv) omfatter vasking av silikaet oppnådd på slutten av trinn (iii) og den etterfølgende utvinning av den således oppnådde understøttede katalysator. Foretrukne oppløsningsmidler for vaskingen er C_5-C_7 alifatiske hydrokarboner. Foretrukket tørkes den således oppnådde katalysator etter vasking med redusert trykk og ved en temperatur som er lavere enn 40°C.

Katalysatoren som således oppnås på slutten av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er fritt-flytende. Videre har den gjennomsnittlige partikkeldimensjoner som er nesten ekvivalente med utgangsverdiene til silikaet.

Løsningsmiddelet som anvendes for å oppløse magnesium- og titanderivatene i trinn (i) og halogenalkylderivatene av aluminium i trinn (ii), kan være et hvilket som helst organisk løsningsmiddel som er inert (ikke-reaktivt) overfor substansene som er oppløst deri. Alifatiske, cykloalifatiske eller aromatiske hydrokarbonløsningsmidler, som er flytende under driftsbetingelsene, er foretrukket for formålet, f.eks. heksan, heptan, oktan, nonan, dekan, undekan, dodekan, cyklopentan, cykloheksan, benzen, toluen, xylener og mesitylener. Aromatiske løsningsmidler, særlig toluen, er foretrukket.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har den store fordel at den krever mye mindre mengder av løsningsmiddel i forhold til de tidligere kjente prosesser.

Forbindelsene med den generelle formel (II) kan fremstilles ved hjelp av en enkel og passende metode. Mere spesielt kan forbindelsene med den generelle formel (II) oppnås ved reaksjon av en halokarboksylsyre R'-COOH (hvori R' har betydning som definert over) med et magnesiumhalogenid MgX_2 (hvori X har betydning som definert over), i henhold til reaksjonen:

$MgX_2 + (2-m)R'\text{-}COOH \text{------>} MgX_m(R'\text{-}COO)_{(2-m)} + (2-m)HX$

hvori m er valgt fra null og 1.

Magnesiumhalogenidet som anvendes for formålet er foretrukket valgt fra magnesiumhalogenidet med en partikkelstørrelse som foretrukket ikke er større en omtrent 100 μm og med foretrukket mindre enn 1 vekt% vann. Reaksjonen mellom magnesium-halogenidet og halokarboksylsyren R'-COOH gjennomføres passende i et inert organisk løsningsmiddel, foretrukket et alifatisk eller cykloalifatisk eller aromatisk løsningsmiddel, med eliminering av hydrogenhalogenidet som utvikles som reaksjonsbiprodukt, f.eks. ved gjennombobling med en strøm av inert gass.

På slutten av reaksjonen oppnås en oppløsning av halomagnesiumhalokarboksylat eller magnesium bis-halokarboksylat i oppløst form i løsningsmiddelet som anvendes som reaksjonsmedium. Løsningsmiddelet velges opplagt slik at det har den maksimale solubilitet som er mulig for reagensene og reaksjonsproduktene. Paraffiniske løsningsmidler er f.eks. foretrukket når alifatiske R'-COOH syrer anvendes, og aromatiske løsningsmidler når aromatiske eller vanlige aromatiske R'-COOH syrer anvendes. Bruk av blandede løsningsmidler er klart ikke utelukket. Uansett, kan hvilke som helst ikke-oppløste materialer separeres ved filtrering eller dekantering. I fremstillingen av forbindelse (II), er det passende å operere med en konsentrasjon av MgX_2 som er fra 0,1 til 0,7 M, da det med høyere verdier er en nedsettelse i utbyttet av den ønskede forbindelse (II).

Når, i forbindelse med den generelle formel (II), "m" er lik null, kan, som et alternativ til vanlige uorganiske magnesiumsalter, organiske magnesiumderivater slik som magnesium-dialkyler og magnesiummonoklormonoalkyler (Grignard) anvendes (men de er ikke passende sett ut fra et økonomisk synspunkt).
Eksempler på disse fremstillinger er angitt i den eksperimentelle del.

Endelig er det også mulig å anvende MgO eller $MgCO_3$, med den betingelse at fuktighetsinnholdet er mindre enn 1 vekt%.

Når det gjelder titankompleksene med den generelle formel (I), er disse beskrevet i den samtidige patentsøknad MI 2001 A000858, innsendt av den samme søker, som også beskriver fremstillingen.

Kompleksene med den generelle formel (I) kan fremstilles i henhold til hvilken som helst av de etterfølgende prosesser.

Den første prosess omfatter de etterfølgende trinn:
(a) behandling av et thalliumsalt med den generelle formel RCOOTl, hvor R har betydningen som definert over, med en titanforbindelse med den generelle formel TiY_nX_s, hvor (r+s = 2, 3, 4); $s \geq 1$; X er valgt fra klor, brom, jod, foretrukket klor; Y, som er lik eller forskjellig fra X, er en gruppe av en anionisk natur bundet til Ti som anion i en ionisk kobling eller med en kovalent binding av "σ" typen, hvor nevnte behandling gjennomføres i et hydrokarbylløsningsmiddel eller i et klorert løsningsmiddel, foretrukket heptan eller toluen;
(b) separering, foretrukket filtrering, av thalliumhalogenidet dannet i trinn (a),
(c) isolering av titankomplekset med den generelle formel (I).

Typiske, men ikke-begrensende eksempler på TiY_nX_s forbindelser er titanhalogenider, som $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2(AcAc)_2$.

Foretrukket gjennomføres trinn (c) ved avdamping av løsningsmiddelet eller presipitering av komplekset etter tilsetningen av et passende presipiteringsmiddel, vanligvis et hydrokarbonløsningsmiddel, foretrukket pentan.

Trinn (a) gjennomføres foretrukket ved en temperatur fra 0 til 50°C, og enda mere foretrukket fra 15 til 30°C. Ved denne temperatur er varigheten av trinn (a) typisk fra 30 minutter til 6 timer. Reaksjonstider på 1 til 4 timer er generelt tilstrekkelig.

Den andre prosess omfatter:
(a') Direkte reaksjon mellom en titanforbindelse med den generelle formel TiY_nX_s med en eller flere karboksylsyrer med den generelle formel RCOOH i et alifatisk eller aromatisk hydrokarbonløsningsmiddel eller i et klorert løsningsmiddel, foretrukket heptan eller toluen, inntil den støkiometriske utvikling av saltsyre.

(b') Isolering av titankomplekset med den generelle formel (I) dannet i trinn (a').

Foretrukket gjennomføres trinn (b') ved avdamping av løsningsmiddelet eller presipitering av komplekset etter tilsetningen av et passende presipiteringsmiddel, vanligvis et

hydrokarbonløsningsmiddel, foretrukket heptan. Trinn (a') gjennomføres foretrukket ved en temperatur fra 0 til 200°C, enda mere foretrukket fra 15 til 120°C. Ved disse temperaturer vil varigheten av trinn (a') typisk være fra 30 minutter til 48 timer. Reaksjonstider som går fra 1 til 16 timer er normalt tilstrekkelig.

Typiske eksempler på disse synteser er tilveiebragt i den eksperimentelle delen.

Typiske eksempler på RCOO i forbindelsen med den generelle formel (I) er CCl_3COO, CCl_3CH_2COO, $CCl_3(CH_2)_2COO$, $CHCl_2COO$, CH_3CCl_2COO, $C_6H_5CCl_2CH_2COO$, $(C_6H_5)_2CClCOO$, $CH_3CH_2CCl_2COO$, $C_6H_5(CH_2)_3CHClCOO$, $ClC_6H_4CHClCOO$, 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2COO$, $ClC_6H_4CH_2COO$, 2-cyklopropyl-2,2-dikloracetat, $Cl_3CC_6H_4COO$, $ClCH_2C_6H_4COO$, $ClCH_2C_6H_2Cl_2COO$, C_6Cl_5COO, $CCl_3CH{=}CHCOO$, $CCl_3CCl{=}CClCOO$, $CCl_2{=}CClCCl_2COO$, 2-klorcykloheksankarboksylat, 2,2-diklorcykloporpankarboksylat, 2,2-diklorcyklopropankarboksylat, perklorcykloheksankarboksylat, cykloheks-2-en-2-triklormetylkarboksylat.

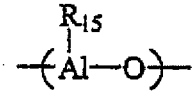
Når det gjelder halogenalkylderivatene av aluminium, er typiske eksempler på forbindelser med generell formel (III) $AlEt_2Cl$ (dietylaluminiumklorid), $AlMe_2Cl$ (dimetylaluminium-klorid), $AlEtCl_2$ (etylaluminiumdiklorid), Al(i-Bu)$_2$Cl (diisobutylaluminiumklorid), Al(i-Bu)Cl_2 (isobutylaluminiumdiklorid); og typiske eksempler på forbindelser med den generelle formel (IV) er $Al_2Et_3Cl_3$ (etylaluminiumseskviklorid), $Al_2Me_3Cl_3$ (metylaluminiumseskviklorid).

Et ytterligere formål for den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for polymerisering, kopolymerisering og ter-polymerisering av olefin-umettede forbindelser, kjennetegnet ved at den gjennomføres i nærvær av det katalytiske system som omfatter:
(a) en katalysator understøttet av silika med en atomsammensetning: $Si_{20\text{-}70}Mg_{0,5\text{-}10}Al_{0,2\text{-}1}Ti_1Cl_{5\text{-}40}$
fremstilt i henhold til kravene 1 til 13;
(b) en organoaluminiumforbindelse valgt fra aluminoksaner og forbindelser med den generelle formel (V) AlR'''_3 hvori R''' er en C_1-C_{20} alkylgruppe.

Molforholdet mellom organoaluminiumderivatene (b) og titan inneholdt i den understøttede katalysator (a) er fra 5/1 til 2000/1, foretrukket fra 10/1 til 1000/1, mere foretrukket fra 20/1 til 800/1.

Typiske eksempler på forbindelser med den generelle formel (V) er $AlMe_3$ (trimetylaluminium), $AlEt_3$ (trietylaluminium), $Al(i\text{-}Bu)_3$ (triisobutylaluminium), $Al(n\text{-}okt)_3$ (trioktylaluminium).

Når det gjelder aluminoksanene, er det kjent at disse er forbindelser inneholdende Al-O-Al bindinger, med et varierende O/Al forhold, oppnådd ved reaksjonen, under kontrollerte betingelser, av et aluminiumalkyl eller aluminiumalkylhalogenid, med vann eller andre forbindelser inneholdende foretablerte mengder av tilgjengelig vann, som f.eks. i tilfellet av reaksjonen av aluminiumtrimetyl med aluminiumheksahydratsulfat, kobberpentahydratsulfat eller jernpentahydratsulfat. Aluminoksaner som foretrukket anvendes for dannelsen av polymeriseringskatalysatoren er cykliske og/eller rettkjedete, oligomere eller polymeriske forbindelser, som er kjennetegnet ved tilstedeværelsen av repeterende enheter med den etterfølgende formel:



hvori R_{15} er en C_1-C_6 alkylgruppe, foretrukket metyl. Hvert aluminoksanmolekyl inneholder foretrukket fra 4 til 70 repeterende enheter som eventuelt ikke alle er like, men inneholder forskjellige R_{15} grupper.

Katalysatorene fremstilt ifølge fremgangsmåten for den foreliggende oppfinnelse kan i det vesentlige anvendes i alle kjente homo-, ko- og ter-polymeriseringsprosesser av olefin-umettede forbindelser. Spesielt anvendes katalysatorene i homo- og ko-polymeriseringen av α-olefiner med fra 3 til 10 karbonatomer, f.eks. propylen, 1-buten, 1-heksen, 1-okten, 4-metyl-1-penten, og cykliske olefiner, f.eks. norbornen. De ovennevnte prosesser kan gjennomføres i suspensjon, ved lavt trykk (opp til omtrent 20 bar), eller ved medium trykk (fra omtrent 20 til omtrent 100 bar), ved temperaturer fra 30 til 100°C; eller i en oppløsning i et inert fortynningsmiddel ved trykk som er fra 10 til 150 bar og temperaturer som er fra 120 til 260°C; eller i gassfase med temperaturer som generelt er innen området fra 60 til 100°C, ved trykk som er fra 5 til 50 bar. Polymerene eller kopolymerene som således oppnås kan ha et utstrakt molekylvektsområde. Dersom molekylvekten må reguleres til en lavere verdi enn den oppnådde maksimale verdi, er det mulig å anvende et kjedeoverføringsmiddel som f.eks. hydrogen, i henhold til det som er kjent innen teknikken.

Katalysatorene fremstilt ifølge fremgangsmåten for den foreliggende oppfinnelse kan også anvendes i kopolymeriseringen av etylen med alfa-olefiner, særlig propylen, og med cykliske olefiner, og i terpolymeriseringen av etylen med alfa-olefiner og ikke-konjugerte diener.

Elastomere etylen-propylen-kopolymerer og etylen-propylen-ikke-konjugerte dien-terpolymerer for å gi EPDM gummier, er særlig interessante.

Det ikke-konjugerte dien kan velges fra:
- alicykliske diener med en rett kjede slik som 1,4-heksadien og 1,6-oktadien;
- acykliske diener med en forgrenet kjede som 5-metyl-1,4-heksadien, 7-metyl-1,6-oktadien, 3,7-dimetyl-1,6-oktadien, 3,7-dimetyl-1,7-oktadien;
- alicykliske diener med en enkelt ring som 1,4-cykloheksadien, 1,5-cyklooktadien;
- diener med kondenserte og brodannede alicykliske ringer slik som metyltetrahydroinden, 5-etyliden-2-norbornen (ENB), 5-propenyl-2-norbornen.

Foretrukket velges dienet fra ENB og 7-metyl-1,6-oktadien.

De elastomere EP(D)M kopolymerene som kan oppnås med katalysatorene inneholder vanligvis fra 10 til 98 mol% propylen og mengder av ENB som ikke er høyere en 5%.

Endelig kan katalysatoren fremstilt ifølge fremgangsmåten for den foreliggende oppfinnelse anvendes i fremstillingen av etylen-cyklisk olefin-kopolymerer, særlig etylen-norbornen.

Når man anvender en prosess hvori polymeren som dannes er uoppløselig i reaksjonsmediet, repeterer den morfologien av katalysatoren med oppnåelse av partikler av fritt-flytende polymer med en gjennomsnittsdiameter fra 5 til 20 ganger større enn den til silikaet anvendt for fremstillingen av katalysatoren.

De etterfølgende eksempler er tilveiebragt for bedre å forstå den foreliggende oppfinnelsen.

EKSEMPLER

KARAKTERISERING AV SILIKAENE

Egenskapene til bæreren (overflateareal og porevolum) ble bestemt ved hjelp av BET mens mengden av -OH ble bestemt ved hjelp av IR og volumetrisk gasstritering. BET analysene ble gjennomført ved å anvende et SORPTOMATIC apparat mod. 1900 Fisons. IR analysene ble gjennomført på prøver av tabletter behandlet ved 160°C under vakuum ved å anvende et FTIR Perkin-Elmer 1800 spektrofotometer. Den volumetriske gasstriturering ble gjennomført med aluminiumtrimetyl ved å anvende diglym som løsningsmiddel. Partikkeldiameteren ble bestemt ved hjelp av granulometriske analyser ved å anvende et Malvern Particle Size 2600 instrument.

Det resterende fuktighetsinnhold ble bestemt med et Karl Fisher Metrohom tritator model 684 KF Coulometer.

KARAKTERISERING AV DE UNDERSTØTTEDE KATALYSATORER OG KARBOKSYLATER MED GENERELL FORMEL (I) OG (II).

Karakteriseringen ved hjelp av ^{1}H-NMR spektroskopi ble gjennomført på et Bruker MSL-300 spektrometer.

Karakteriseringen ved hjelp av FT-IR spektroskopi ble gjennomført på et Perkin-Elmer 1800 FT-IR spektrometer med en 4 cm^{-1} oppløsning og 64 skanninger.

Titan- og magnesiumbestemmelsen ble gjennomført på et induktivt koblet plasmaspektrometer (ICP) med atomisk emisjonsdekteksjon (AES) Perkin-Elmer Plasma II.

Bestemmelsen av silisiumet og det totale klor ble gjennomført ved hjelp av et Philips PW 1404/10 sekvensielt røntgenfluorescensspektrometer (XRF) med et Sc/Mo dobbelt anoderør.

Det totale klor er gitt ved summen av uorganisk klor (dvs. bundet til titan) og organisk klor (dvs. klor bundet til en hydrokarbylrest).

Målingen ble gjennomført på alkoholoppløsninger av titankompleks fortynnet med Milliq vann ved 2 vekt% HNO_3 med et forhold på 1:100 for bestemmelsen av titan og 1:1 for bestemmelsen av klor. Konsentrasjonen av titan og klor ble beregnet på grunnlag av en kalibreringskurve oppnådd med oppløsninger med et kjent titer av elementet som skal bestemmes (Ti eller Cl) og med en identisk sammensetning som sammensetningen til prøvene (vann, EtOH, HNO_3).

Bestemmelsen av uorganisk Cl ble gjennomført potensiometrisk ved å anvende en Titroprosessor 670 og en Ag elektrode (Kod. 6.0404.000) fylt med en mettet oppløsning av KNO_3 (begge Metrohm). Alkoholoppløsningen av prøven ble surgjort med 3 M H_2SO_4 og titrert med 0,1 N $AgNO_3$.

KARAKTERISERING AV POLYMERENE

Molekylvektsmålingen ble gjennomført ved hjelp av gelpermeasjonskromatografi (GPC). Analysen av prøven ble gjennomført i 1,2,4-triklorbenzen (stabilisert med N,N'-m-fenylen-

dimaleimid) ved 135°C med en WATERS 150-CV kromatograf ved å anvende et Waters differensialrefraktometer som detektor. Den kromatografiske separasjon ble oppnådd med en gruppe av μ-Styragel HT kolonner (Waters) med poredimensjoner på 10^3, 10^4, 10^5 Å og 10^6 Å, for å etablere en strømningsmengde av elueringsmiddel på 1 ml/min. Dataverdiene ble oppnådd og prossesert ved hjelp av Maxima 820 software versjon 3.30 (Millipores). Kalibreringskurven anvendt for å beregne den antallsgjennomsnittlige molekylvekt (Mn) og den vektgjennomsnittlige molekylvekt (Mw) ble oppnådd ved å anvende poly-styren-standardprøver med molekylvekter innen området fra 6.500.000-2.000, og ved å anvende Mark-Houwink ligningen som er gyldig for lineær polyetylen og polypropylen; idet molekylvektsverdiene ble korrigert i forhold til sammensetningen av polymeren ved å anvende Scholte ligningen.

Propyleninnholdet i etylen-propylen-kopolymerene og etylen-propylen-dien-terpolymerene ble bestemt på prøver i form av film ved å anvende et FT-IR Perkin-Elmer 1800 spektrometer med 4 cm^{-1} oppløsning og 64 skanninger, ved å måle båndabsorpsjonene ved 4390 og 4255 cm^{-1}, på grunnlag av kalibreringskurvene som er satt opp med kopolymerer med en kjent sammensetning.

Mikrostrukturen til polymerene ($r_E x r_P$, reaktivitetsforhold av monomerene, og m/r; meso/raceme-konfigurasjonsforhold for propylenenhetene) ble bestemt ved hjelp av ^{13}C-NMR spektroskopi på et Bruker AM 300 instrument. Spektrene til polymerene ble registrert i $C_2D_2Cl_4$: $C_2H_2Cl_4$ (1:1 blanding, uttrykt i volum) ved 100°C. Den sentrale topp av $C_2D_2Cl_4$ ved 74,52 ppm ble anvendt som referanse. Oppholdet mellom en skanning og den påfølgende er 2 sekunder og impulsen er lik 8 μs (omtrent 60°C). Omtrent 30 000 skanninger ble oppnådd for hver prøve. Reaktivitetsforholdet $r_E x r_P$ ble bestemt i henhold til metoden beskrevet i J.C. Carman, H.A. Harrington og C.E. Wilkes, Macromolecules **10**, 536 (1977); m/r forholdet ble oppnådd ved å undersøke området av signaler som relaterer til metylenkarbonene Sαδ og Sαγ, i henhold til metoden beskrevet i H.N. Cheng, Macromolecules **17**, 1950 (1984).

T_g (glasstemperaturen) ble bestemt ved hjelp av differensialskanningkalorimetri med et Perkin-Elmer DSC-7.

***** Syntese av forbindelsene med den generelle formel (II)**

Eksempel 1a - Syntese av $Mg(OCOCCl_3)_2$ ved å starte fra MgO

408 gram (2,5 mol) vannfri trikloreddiksyre ble tilsatt til en suspensjon av 40 gram (1 mol) MgO i 100 ml heptan. Den oppnådde blanding oppvarmes til tilbakeløpstemperatur og vannet

dannet som biprodukt fjernes ved azeotropisk destillasjon. På slutten av reaksjonen avkjøles blandingen og filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes med pentan inntil overskuddet av trikloreddiksyre er forsvunnet og tørkes deretter ved 30°C og 10^{-3} mmHg.

331 gram $Mg(OCOCCl_3)_2$ oppnås således (95% utbytte).
Elementanalyse (%):
Eksperimentelt: Mg 6,91; Cl 61
Teroretisk: Mg 6,96; Cl 60,94
IR analyse v (cm^{-1}) (nujol) 1670, 1398

Eksempel 1b - syntese av $Mg(OCOCCl_3)_2$ med utgangspunkt i $MgBu_2$

327 gram (2 mol) vannfri trikloreddiksyre tilsettes sakte til 1 liter $MgBu_2$ (1M i heptan, Aldrich). Et hvitt faststoff presipiteres, som filtrerers og vaskes med pentan (6 x 100 ml), og tørkes deretter ved 30°C og 10^{-3} mmHg i 8 timer. 345 gram $Mg(OCOCCl_3)_2$ oppnås således (99% utbytte).
Elementanalyse (%):
Eksperimentelt: Mg 6,80; Cl 61,5
Teoretisk: Mg 6,96; Cl 60,94
IR analyse v (cm^{-1}) (nujol) 1670, 1398

Eksempel 1c - syntese av $Mg(OCOCCl_3)_2$ med utgangspunkt i $MgCl_2$

I dette eksempel og i de etterfølgende eksempler anvendes et kommersielt magnesiumklorid (residual-fuktighet lavere enn 1 vekt%) som består av partikler med en diameter fra 20 til 100 μm.

408 gram (2,5 mol) vannfri trikloreddiksyre tilsette sakte til en suspensjon av 95 gram (1 mol) vannfritt $MgCl_2$ i 1 000 ml heksan, som holdes ved 90°C. Reaksjonsblandingen holdes ved en konstant temperatur inntil fullstendig utvikling av saltsyre. Blandingen avkjøles deretter, filtreres, den faste rest vaskes med pentan inntil forsvinningen av overskudd av trikloreddiksyre og tørkes deretter ved 30°C og 10^{-3} mmHg i 8 timer.

332 gram $Mg(OCOCCl_3)_2$ oppnås således (95% utbytte).
Elementanalyse (%):
Eksperimentelt: Mg 7,02; Cl 61,7
Teoretisk: Mg 6,96; Cl 60,94
IR analyse v (cm^{-1}) (nujol) 1670, 1398

Eksempel 1d - syntese av $MgCl(OCOCCl_3)_2$ med utgangspunkt i $MgCl_2$

163,2 gram (1 mol) vannfri trikloreddiksyre tilsettes sakte til en suspensjon av 95 gram (1 mol) vannfritt $MgCl_2$ i 1 000 ml heksan, holdt ved 90°C. Reaksjonsblandingen holdes ved en konstant temperatur inntil fullstendig utvikling av saltsyre. Blandingen avkjøles deretter, filtreres, den faste rest vaskes med pentan og tørkes deretter ved 30°C og 10^{-3} mmHg i 8 timer.

200 gram $MgCl(OCOCCl_3)_2$ oppnås således (90% utbytte).
Elementanalyse (%):
Eksperimentelt: Mg 11,02; Cl 64,03
Teoretisk: Mg 10,94; Cl 63,84
IR analyse v (cm^{-1}) (nujol) 1668, 1396

Eksempel 2a - syntese av magnesium-bis-(4,4,4-triklorbutanoat)

403 g (2,1 mol) 4,4,4-triklorbutansyre tilsettes til 95,2 g (1 mol) $MgCl_2$ suspendert i 2 liter heptan. Suspensjonen bringes til tilbakeløpstemperatur under en lett nitrogenstrøm og holdes ved kokepunktet inntil den fullstendige utvikling av HCl (8-12 timer). Etter avkjøling behandles reaksjonsblandingen med 10,1 g (0,1 mol) trietylamin og filtreres. 390 g (96% utbytte) produkt oppnås fra filtratet, etter avdamping og påfølgende tørking (30°C, 10^{-3} mmHg, 8 timer), som et hvitt faststoff med den etterfølgende elementanalyse:
Elementanalyse (%):
Eksperimentelt: Mg 5,98; Cl 52,3
Teoretisk: Mg 6,00; Cl 52,5
IR analyse v (cm^{-1}) (nujol) 1594, 1410

Eksempel 2b - syntese av magnesium-bis-(4,4,4-triklor-but-2enoat)

397,63 g (2,1 mol) 4,4,4-triklor-but-2-ensyre tilsettes til 95,2 g (1 mol) $MgCl_2$ suspendert i 2 liter heptan. Suspensjonen bringes til tilbakeløpstemperatur under en lett nitrogenstrøm og holdes ved kokepunktet inntil den fullstendige utvikling av HCl (8-12 timer). Etter avkjøling behandles reaksjonsblandingen med 10,1 g (0,1 mol) trietylamin og filtreres. 380 g (95% utbytte) av et hvitt faststoff oppnås fra filtratet, etter avdamping og påfølgende tørking, med den etterfølgende elementanalyse:
Elementanalyse (%):
Eksperimentelt: Mg 5,98; Cl 54,0

Teoretisk: Mg 6,06; Cl 53,03
IR analyse v (cm^{-1}) (nujol) 1584, 1420

Eksempel 2c - syntese av magnesium-monoklorid-(2,4-diklorfenylacetat)

215 g (1,05 mol) 2,4-diklorfenyleddiksyre tilsettes til 95,2 g (1 mol) $MgCl_2$ suspendert i 2 liter heptan. Suspensjonen bringes til tilbakeløpstemperatur under en lett nitrogenstrøm og holdes ved kokepunktet inntil den fullstendige utvikling av HCl (8-12 timer). Etter avkjøling behandles reaksjonsblandingen med 10,1 g (0,1 mol) trietylamin og filtreres. 253,2 (96% utbytte) av et hvitt faststoff oppnås fra filtratet, etter avdamping og påfølgende tørking med den etterfølgende elementanalyse:
Elementanalyse (%):
Eksperimentelt: Mg 9,06; Cl 40,8
Teoretisk: Mg 9,21; Cl 40,32
IR analyse v (cm^{-1}) (nujol) 1580, 1420

Eksempel 2d - syntese av magnesium-monoklorid-(4,4,4-triklorbutanoat) $MgCl(OCOCH_2CH_2CCl_3)$.

202 g (1,05 mol) 4,4,4-triklorbutansyre tilsettes til 95,2 g (1 mol) $MgCl_2$ suspendert i 2 liter heptan. Suspensjonen bringes til tilbakeløpstemperatur under en lett nitrogenstrøm og holdes ved kokepunktet inntil den fullstendige utvikling av HCl (8-12 timer). Etter avkjøling behandles reaksjonsblandingen med 10,1 g (0,1 mol) trietylamin og filtreres. 195 g (96% utbytte) av et hvitt fast produkt oppnås fra filtratet, etter avdamping og påfølgende tørking (30°C, 10^{-3} mmHg, 8 timer).
Elementanalyse (%):
Eksperimentelt: Mg 9,45; Cl 57,0
Teoretisk: Mg 9,71; Cl 56,68
IR analyse v (cm^{-1}) (nujol) 1593, 1410

**** Syntese av titanforbindelsene med den generelle formel (I)**

Fremstillingen av enkelte av forbindelsene med generell formel (I) er beskrevet i det etterfølgende. Andre fremstillinger er beskrevet i patentsøknaden som er innsendt av samme søker med nr. IT MI01A000858.

Eksempel 3 - syntese av $Ti(OCOCCl_3)_3$

10,66 g CCl_3COOH (65,25 mmol) oppløst i 50 ml n-heptane innføres i en 250 ml kolbe under argon. 3,13 g $TiCl_3$ (20,30 mmol) tilsettes. Blandingen får stå med omrøring ved tilbakeløpstemperatur i 8 timer. Faststoffet filtreres, vaskes med heksan og tørkes ved romtemperatur i 30 timer. 9,66 g (89% utbytte) av et brunt produkt oppnås.

Ti: 8,70% (8,94% teoretisk verdi)

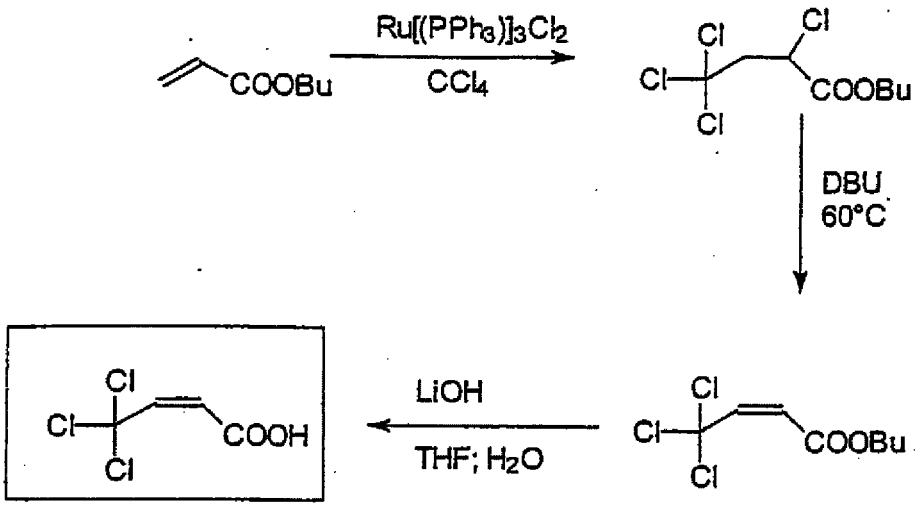
Cl (totalt): 57,9% (59,67% teoretisk verdi)

Cl (ionisk): < 1% (0% teoretisk verdi)

IR (nujol): 1609 cm^{-1} (v_{asym} CO_2); 1404 cm^{-1} (v_{asym} CO_2)

Eksempel 4 - syntese av titan-tris-(4,4,4-triklor-but-2-enoat $(CCl_3CH=CHCOO)_3Ti$

1) Syntese av 4,4,4-triklor-but-2-ensyre

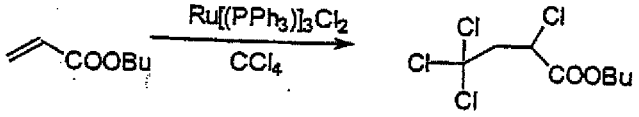


a) Syntese av tris(trifenylfosfin)rutheniumdiklorid

$$RuCl_3H_2O + (C_6H_5)_3P \xrightarrow{MeOH} Ru[(C_6H_5)_3P]_3Cl_2$$

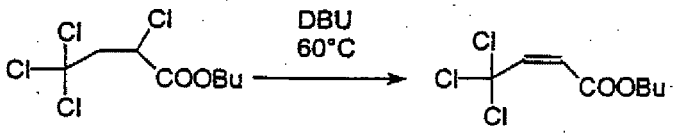
0,5 g $RuCl_3.H_2O$ oppløses under argon i 150 ml vannfri metanol og oppløsningen oppvarmes ved tilbakeløp i 5 minutter. Den bringes til romtemperatur og 2,3 g trifenylfosfin tilsettes. Oppløsningen bringes igjen til tilbakeløpstemperatur i 3 timer. Den avkjøles deretter til romtemperatur, filtreres og det oppnådde faststoff tørkes ved 25°C og 10^{-3} mmHg.

b) Syntese av butyl-4,4,4,2-tetraklorbutenoat



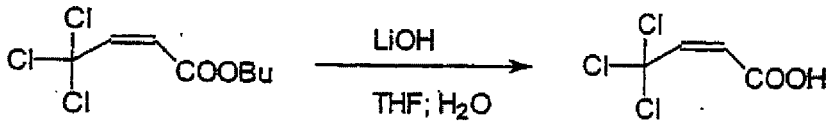
12 g av butylakrylat (94 mmol), 200 mg $RuCl_2[PPh_3]_3$ og 28 ml karbontetraklorid innføres i en 500 ml kolbe under argon. Blandingen bringes til 90°C i omtrent 4 timer. Ved GC kontroll observeres det at reaksjonen er fullstendig. Blandingen avkjøles, petroleumseter tilsettes og trifenylfosfinet som presipiterer filtreres. 13 g rå-rest oppnås ved avdamping av løsningsmiddelet, som anvendes direkte i det påfølgende trinn.

c) Syntes av butyl-4,4,4-triklor-but-2-enoat



6 g butyl-4,4,4,2-tetraklorbutanoat (22,4 mmol) i 20 ml vannfri toluen innføres under en inert gass i en 250 ml kolbe og 5 ml 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undekan-7-en (DBU) tilsettes med eksotermi. Blandingen bringes til 60°C i 3 timer. Ved GC kontroll observeres det at reaksjonen er fullstendig, blandingen avkjøles, og vann tilsettes, blandingen ekstraheres med etyleter og anhydratiseres på Na_2SO_4. Resten oppnådd etter avdamping av løsningsmiddelet og rensing ved silikagelkromatografi (elueringsmiddel: heksan/etylacetat = 9/1) veier 4 g (76% utbytte).

d) Syntese av 4,4,4-triklor-but-2-ensyre



17,82 g LiOH i 20 ml vann tilsettes til en oppløsning inneholdende 3 g butyl-4,4,4-triklor-but-2-enoat (0,0128 mol) i 300 ml THF. Blandingen omrøres i 1 time ved romtemperatur. Den bringes deretter til nøytral pH med tilsetning av 1N HCl, ekstraheres med etylacetat og anhydratiseres på Na_2SO_4. Faststoffet oppnådd etter avdamping av løsningsmiddelet ved redusert trykk og vasking med petroleumseter veier 2,1 g (87% utbytte).

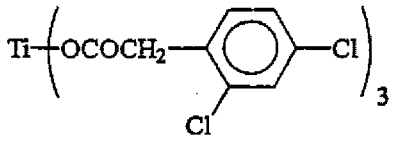
e) Syntese av thallium-4,4,4-triklor-but-2-enoat $(CCl_3CH{=}CHCOO)Tl$

1,56 g 4,4,4-triklor-but-2-ensyre (8,4 mmol) tilsettes til en suspensjon av 1,94 g Tl_2CO_3 (4,2 mmol) i 80 ml metanol, holdt under omrøring. Blandingen får stå med omrøring i 4 timer ved romtemperatur. Oppløsningen filtreres deretter og avdampes ved 15°C og 20 mmHg. Det oppnådde faststoff vaskes med etyleter (10 x 50 ml) og tørkes ved 10^{-3} mmHg. 3,0 g (91,2% utbytte) thalliumsalt oppnås i form av et hvitt faststoff.

f) Syntese av titan-tris-(4,4,4-triklor-but-2-enoat) $(CCl_3CH=CHCOO_3)Ti$

0,79 g (2,15 mmol) $TiCl_3.(THF)_3$ oppløst i 60 ml vannfritt THF innføres under argon i et 150 ml testrør. 3 g $CCl_3CH=CHCOOTl$ (6,54 mmol) tilsettes sakte. Oppløsningen forandrer farge. Den får stå under omrøring i omtrent 4 timer. Den filtreres deretter, avdampes og det oppnådde faststoff tørkes ved 10^{-3} mmHg i 24 timer. 1,40 g (95% utbytte) kompleks oppnås.
Ti: 7,8%; Cl: 52,1%

Eksempel 5 - Syntese av titan-tris-(2,4-diklorfenylacetat) $(2,4\text{-}Cl_2C_6H_3\text{-}CH_2COO)_3Ti$



En oppløsning av 2,4-diklorfenyleddiksyre (Acros) i toluen (11,3 g, 55 mmol i 150 ml løsningsmiddel) tilsettes ved hjelp av hevert til en suspensjon av 2,8 g (18,2 mmol) $TiCl_3$ i 100 ml toluen, og deretter tilsettes 0,3 ml diisopropyletylamin. Blandingen oppvarmes til tilbakeløpstemepratur i 5 timer. Den avkjøles deretter, volumet reduseres ved avdamping under vakuum og den filtreres deretter. Ved avdamping av filtratet oppnås 12 g (100% utbytte) av et klart fast produkt.
Ti: 7,25%; Cl: 33%

Eksempel 6

Silikaet anvendt i det foreliggende eksempel og i de etterfølgende eksempler ble forbehandlet under vakuum ved 160°C i 8 timer.

Fremstilling av den heterogene katalysator med formelen $Si_{30}Mg_{4,5}Al_{0,7}Ti_1Cl_{39}$ (A)

27,5 ml toluen (lik det totale kumulative volum av SiO_2 porene pluss 40%), 5,77 g (0,017 mol) $Mg(Cl_3CCOO)_2$ og 2,21 g (0,0042 mol) $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (molforhold Mg/Ti = 4) innføres i et 50 ml testrør utstyrt med "hale", etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, og blandingen får stå med omrøring inntil fullstendig oppløsning.

10 g SiO_2 (overflateareal = 285 cm^2/g, gjennomsnittlig partikkeldiameter = 35 μm, totalt kumulativt porevolum = 1,95 ml/g, totale hydroksyler = 0,5 mekv/g, fri fuktighet = 0,3%, totalt tilgjengelig porevolum = 19,5 ml) innføres, etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, i en 250 ml kolbe utstyrt med en skovlrører, dryppetrakt, termometer og vakuum-nitrogen uttak og på dette tidspunkt tilsettes den tidligere fremstilte oppløsning dråpevis ved hjelp av dryppetrakten, idet systemet holdes under omrøring. Etter at oppløsningen er blitt tilsatt, holdes blandingen under omrøring ved 30°C i 1 time, løsningsmiddelet fjernes under vakuum og en oppløsning som inneholder 11,5 g (0,047 mol) etylaluminiumseskviklorid (EASC) i 27,5 ml toluen tilsettes dråpevis (molart forhold $Cl_{EASC}/RCOO = 3$). På slutten av tilsetningen bringes blandingen til 90°C og holdes under omrøring i 2 timer. Den får stå for avkjøling til omtrent 30°C, omtrent 30 ml toluen tilsettes og blandingen filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes tre ganger med toluen og tørkes under vakuum.

Sluttkatalysatoren har den etterfølgende sammensetning: Si = 16,8 vekt%, Mg = 2,3 vekt%, Al = 0,4 vekt%, Ti = 1,1 vekt%, Cl = 27,2 vekt%, C = 1,0 vekt% ($Si_{30}Mg_{4,5}Al_{0,7}Ti_1Cl_{39}$).

Eksempel 7

Fremstilling av den heterogene katalytiske komponent med formelen $Si_{27,8}Mg_1Al_{0,4}Ti_1Cl_{15}$ (B)

27,5 ml toluen (lik det totale kumulative volum av SiO_2 porene pluss 40%), 2,1 g (0,006 mol) $Mg(Cl_3CCOO)_2$ og 3,1 g (0,006 mol) $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (molart forhold Mg/Ti = 1) innføres i et 50 ml testrør forsynt med "hale" etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, og blandingen får stå med omrøring inntil fullstendig oppløsning.

10 g SiO_2 (overflateareal = 285 cm^2/g, gjennomsnittlig partikkeldiameter = 35 μm, totalt kumulativt porevolum = 1,95 ml/g, totale hydroksyler = 0,5 mekv/g, fri fuktighet = 0,3%, totalt tilgjengelig porevolum = 19,5 ml) innføres, etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, inn i en 250 ml kolbe utstyrt med en skovlrører, dryppetrakt, termometer og vakuum-nitrogen uttak, og på dette tidspunkt tilsettes den tidligere fremstilte oppløsning dråpevis ved hjelp av en dryppetrakt, idet systemet holdes under omrøring. Etter at oppløsningen er tilsatt, holdes blandingen under omrøring ved 30°C i 1 time, løsningsmiddelet fjernes under vakuum og en oppløsning som inneholder 7,4 g (0,03 mol) etylaluminiumses-kviklorid (EASC) i 27,5 ml toluen tilsettes dråpevis (molart forhold $Cl_{EASC}/RCOO = 3$). På slutten av tilsetningen bringes blandingen til 60°C og holdes under omrøring i 1 time. Den

etterlates for avkjøling til omtrent 30°C, omtrent 30 ml toluen tilsettes og blandingen filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes tre ganger med toluen og anhydratiseres under vakuum.

Sluttkatalysatoren har den etterfølgende sammensetning: Si = 31,1 vekt%, Mg = 1,0 vekt%, Al = 0,4 vekt%, Ti = 1,9 vekt%, Cl = 20,9 vekt%, C = 1,9 vekt% ($Si_{27,8}Mg_1Al_{0,4}Ti_1Cl_{15}$).

Eksempel 8

Fremstilling av karalysatoren med formelen $Si_{28,1}Mg_{0,5}Al_{0,2}Ti_1Cl_{11,9}$ (C)

27,5 ml toluen (lik det totale kumulative volum av SiO_2 porene pluss 40%), 1,1 g (0,003 mol) $Mg(Cl_3CCOO)_2$ og 3,2 g (0,006 mol) $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (molart forhold Mg/Ti = 0,5) innføres i et 50 ml testrør utstyrt med "hale" etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, og blandingen får stå under omrøring inntil fullstendig oppløsning.

10 g SiO_2 (overflateareal = 285 cm^2/g, gjennomsnittlig partikkeldiameter = 35 μm, totalt kumulativt porevolum = 1,95 ml/g, totale hydroksyler = 0,5 mekv/g, fri fuktighet = 0,3%, totalt tilgjengelig porevolum = 19,5 ml) innføres, etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, inn i en 250 ml kolbe utstyrt med en skovlrører, dryppetrakt, termometer og vakuum-nitrogen uttak, og på dette tidspunkt tilsettes den tidligere fremstilte oppløsning dråpevis ved hjelp av en dryppetrakt, idet systemet holdes under omrøring. Etter at oppløsningen er blitt tilsatt, holdes blandingen under omrøring ved 30°C i 1 time, løsningsmiddelet fjernes under vakuum og en oppløsning som inneholder 1,98 g (0,024 mol) etylaluminiumseskviklorid (EASC) i 27,5 ml toluen, som er omtrent det samme som det totale tilgjengelige porevolum, tilsettes dråpevis (molart forhold $Cl_{EASC}/RCOO = 1$). På slutten av tilsetningen bringes blandingen til 60°C og holdes under omrøring i 1 time. Den hensettes for avkjøling til omtrent 30°C, omtrent 30 ml toluen tilsettes og blandingen filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes tre ganger med toluen og anhydratiseres under vakuum.

Sluttkatalysatoren har den etterfølgende sammensetning: Si = 32,9 vekt%, Mg = 0,5 vekt%, Al = 0,18 vekt%, Ti = 2,0 vekt%, Cl = 11,9 vekt%, C = 2,4 vekt% ($Si_{28,1}Mg_{0,5}Al_{0,2}Ti_1Cl_{11,9}$).

Eksempel 9

Fremstilling av katalysatoren med formelen $Si_{40,3}Mg_{3,7}Al_{0,5}Ti_1Cl_{18,3}$ (D)

25 ml toluen (lik det totale kumulative volum av SiO_2 porene pluss 40%), 3,74 g (0,017 mol) $Mg(Cl_3CCOO)Cl$ og 2,23 g (0,0042 mol) $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (molart forhold Mg/Ti = 4) innføres

i et 50 ml testrør som er utstyrt med "hale" etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, og blandingen får stå med omrøring inntil fullstendig oppløsning.

10 g SiO_2 (overflateareal = 245 cm^2/g, gjennomsnittlig partikkeldiameter = 55 μm, totalt kumulativt porevolum = 1,65 ml/g, totale hydroksyler = 0,8 mekv/g, fri fuktighet = 0,7%, totalt tilgjengelig porevolum = 16,5 ml) innføres, etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, i en 250 ml kolbe utstyrt med en skovlrører, dryppetrakt, termometer og vakuum-nitrogen uttak, og på dette tidspunkt tilsettes den tidligere fremstilte oppløsning dråpevis ved hjelp av dryppetrakten, idet systemet holdes under omrøring. Etter at oppløsningen er tilsatt, holdes blandingen under omrøring ved 30°C i 1 time, løsningsmiddelet fjernes under vakuum og en oppløsning som inneholder 7,33 g (0,03 mol) etylaluminiumseskviklorid (EASC) i 25 ml toluen tilsettes dråpevis (molart forhold $Cl_{EASC}/RCOO = 3$). På slutten av tilsetningen bringes blandingen til 90°C og holdes under omrøring i 2 timer. Den hensettes for avkjøling til omtrent 30°C, omtrent 20 ml toluen tilsettes og blandingen filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes tre ganger med toluen og anhydratiseres under vakuum.

Sluttkatalysatoren har den etterfølgende sammensetning: Si = 29,4 vekt%, Mg = 2,6 vekt%, Al = 0,44 vekt%, Ti = 1,3 vekt%, Cl = 19,4 vekt%, C = 0,8 vekt% ($Si_{40,3}Mg_{3,7}Al_{0,5}Ti_1Cl_{18,3}$).

Eksempel 10

Fremstilling av katalysatoren med formelen $Si_{27,6}Mg_{0,9}Al_{0,7}Ti_1Cl_{12,6}$ (E)

25 ml toluen (lik det totale kumulative volum av SiO_2 porene pluss 40%), 1,32 (0,006 mol) $Mg(Cl_3CCOO)Cl$ og 3,2 g (0,006 mol) $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (molart forhold Mg/Ti = 1) innføres i et 50 ml testrør utstyrt med "hale" etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, og blandingen får stå med omrøring inntil fullstendig oppløsning.

10 g SiO_2 (overflateareal = 245 cm^2/g, gjennomsnittlig partikkeldiameter = 55 μm, totalt kumulativt porevolum = 1,65 ml/g, totale hydroksyler = 0,8 mekv/g, fri fuktighet = 0,7%, totalt tilgjengelig porevolum = 16,5 ml) innføres, etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, i en 250 ml kolbe utstyrt med en skovlrører, dryppetrakt, termometer og vakuum-nitrogen uttak, og på dette tidspunkt tilsettes den tidligere fremstilte oppløsningen dråpevis ved hjelp av dryppetrakten, idet systemet holdes under omrøring. Etter at oppløsningen er tilsatt, holdes blandingen under omrøring ved 30°C i 1 time, løsningsmiddelet fjernes under vakuum og en oppløsning inneholdende 5,94 g (0,024 mol) etylaluminiumseskviklorid (EASC) i 25 ml toluen tilsettes dråpevis (molart forhold

Cl_{EASC}/RCOO = 3). På slutten av tilsetningen bringes blandingen til 60°C og holdes under omrøring i 1 time. Den hensettes for avkjøling til omtrent 30°C, omtrent 20 ml toluen tilsettes og blandingen filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes tre ganger med toluen og anhydratiseres under vakuum.

Sluttkatalysatoren har den etterfølgende sammensetning: Si = 32,4 vekt%, Mg = 1,0 vekt%, Al = 0,80 vekt%, Ti = 2,0 vekt%, Cl = 18,8 vekt%, C = 1,6 vekt% ($Si_{27,6}Mg_{0,9}Al_{0,7}Ti_1Cl_{12,6}$).

Eksempel 11

Fremstilling av katalysatoren med formelen $Si_{59,4}Mg_{4,1}Al_{0,8}Ti_1Cl_{34,7}$ (F)

27,5 ml toluen (lik det totale kumulative volum av SiO_2 porene pluss 40%), 4,82 (0,012 mol) $Mg(Cl_3C(CH_2)_2COO)_2$ og 1,85 g (0,003 mol) $Ti(Cl_3C(CH_2)_2COO)_3$ (molart forhold Mg/Ti = 4) innføres i et 50 ml testrør utstyrt med "hale", etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, og blandingen hensettes under omrøring inntil fullstendig oppløsning.

10 g SiO_2 (overflateareal = 285 m^2/g, gjennomsnittlig partikkeldiameter = 35 µm, totalt kumulativt porevolum = 1,95 ml/g, totale hydroksyler = 0,5 mekv/g, fri fuktighet = 0,3%, totalt tilgjengelig porevolum = 19,5 ml) innføres, etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, i en 250 ml kolbe utstyrt med en skovlrører, dryppetrakt, termometer og vakuum-nitrogen uttak, og på dette tidspunkt tilsettes den tidligere fremstilte oppløsning dråpevis ved hjelp av dryppetrakten, og systemet holdes under omrøring. Etter tilsetning av oppløsningen holdes blandingen under omrøring ved 30°C i 1 time, løsningsmiddelet fjernes under vakuum og en oppløsning inneholdende 8,2 g (0,033 mol) etylaluminiumseskviklorid (EASC) i 27,5 ml toluen tilsettes dråpevis (molart forhold Cl_{EASC}/RCOO = 3). På slutten av tilsetningen bringes blandingen til 90°C og holdes under omrøring i 2 timer. Den hensettes for avkjøling til omtrent 30°C, omtrent 30 ml toluen tilsettes og blandingen filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes tre ganger med toluen og tørkes under vakuum.

Sluttkatalysatoren har den etterfølgende sammensetning: Si = 28,2 vekt%, Mg = 1,7 vekt%, Al = 0,37 vekt%, Ti = 0,8 vekt%, Cl = 20,8 vekt%, C = 2,1 vekt% ($Si_{59,4}Mg_{4,1}Al_{0,8}Ti_1Cl_{34,7}$).

Eksempel 12

Fremstilling av den heterogene katalytiske komponent med generell formelen $Si_{45,5}Mg_{4,5}Al_{0,8}Ti_1Cl_{38}$ (G)

27,5 ml toluen (lik det totale kumulative volum av SiO_2 porene pluss 40%), 5,77 (0,017 mol) $Mg(Cl_3CCOO)_2$ og 2,58 g (0,0042 mol) $Ti(Cl_3C(CH_2)_2COO)_3$ (molart forhold Mg/Ti = 4) innføres i et 50 ml testrør utstyrt med "hale", etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, og blandingen får stå under omrøring til fullstendig oppløsning.

10 g SiO_2 (overflateareal = 285 m^2/g, gjennomsnittlig partikkeldiameter = 35 μm, totalt kumulativt porevolum = 1,95 ml/g, totale hydroksyler = 0,5 mekv/g, fri fuktighet = 0,3%, totalt tilgjengelig porevolum = 19,5 ml) innføres, etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, i en 250 ml kolbe utstyrt med en skovlrører, dryppetrakt, termometer og vakuum-nitrogen uttak, på dette tidspunkt tilsettes den tidligere fremstilte oppløsning dråpevis ved hjelp av dryppetrakten, idet systemet holdes under omrøring. Etter at oppløsningen er tilsatt, holdes blandingen under omrøring ved 30°C i 1 time, løsningsmiddelet fjernes under vakuum og en oppløsning inneholdende 11,5 g (0,047 mol) etylaluminiumseskviklorid (EASC) i 27,5 ml toluen tilsettes dråpevis (molart forhold $Cl_{EASC}RCOO = 3$). På slutten av tilsetningen bringes blandingen til 90°C og holdes under omrøring i 2 timer. Den hensettes for avkjøling til omtrent 30°C, omtrent 30 ml toluen tilsettes og blandingen filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes tre ganger med toluen og tørkes under vakuum.

Sluttkatalysatoren har den etterfølgende sammensetning: Si = 25,6% vekt%, Mg = 2,2 vekt%, Al = 0,43 vekt%, Ti = 1,1 vekt%, Cl = 26,7 vekt%, C = 1,1 vekt% ($Si_{45,5}Mg_{4,5}Al_{0,8}Ti_1Cl_{38}$).

Eksempel 13

Fremstilling av katalysatoren med formelen $Si_{41,2}Mg_4Al_{0,7}Ti_1Cl_{34}$ (H)

27,5 ml toluen (lik det totale kumulative volum av SiO_2 porene pluss 40%) 5,88 g (0,017 mol) $Mg(Cl_3CCOO)_2$ og 2,59 g (0,0042 mol) $Ti(Cl_3CCH{=}CHCOO)_3$ (molart forhold Mg/Ti = 4) innføres i et 50 ml testrør utstyrt med "hale", etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, og blandingen får stå under omrøring til fullstendig oppløsning.

10 g SiO_2 (overflateareal = 285 m^2/g, gjennomsnittlig partikkeldiameter = 35 μm, totalt kumulativt porevolum = 1,95 ml/g, totale hydroksyler = 0,5 mekv/g, fri fuktighet = 0,3%, totalt tilgjengelig porevolum = 19,5 ml) innføres, etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, i en 250 ml kolbe utstyrt med en skovlrører, dryppetrakt, termometer og vakuum-nitrogen uttak, og på dette tidspunkt tilsettes den tidligere fremstilte oppløsning dråpevis ved hjelp av dryppetrakten, idet systemet holdes under omrøring. Etter at oppløsningen er tilsatt, holdes blandingen under omrøring ved 30°C i 1 time, løsningsmiddelet fjernes under vakuum og en oppløsning inneholdende 11,5 g (0,047 mol)

etylaluminiumseskviklorid (EASC) i 27,5 ml toluen tilsettes dråpevis (molart forhold Cl_{EASC}/RCOO = 3). På slutten av tilsetningen bringes blandingen til 90°C og holdes under omrøring i 2 timer. Den hensettes for avkjøling til omtrent 30°C, omtrent 30 ml toluen tilsettes og blandingen filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes tre ganger med toluen og tørkes under vakuum.

Sluttkatalysatoren har den etterfølgende sammensetning: Si = 28,8 vekt%, Mg = 2,5 vekt%, Al = 0,47 vekt%, Ti = 1,2 vekt%, Cl = 29,9 vekt%, C = 0,9 vekt% ($Si_{41,2}Mg_4Al_{0,7}Ti_1Cl_{34}$).

Eksempel 14

Fremstilling av katalysatoren med formelen $Si_{40}Mg_{3,9}Al_{0,9}Ti_1Cl_{29,6}$ (L)

27,5 ml toluen (lik det totale kumulative volum av SiO_2 porene pluss 40%), 5,89 g (0,017 mol) $Mg(Cl_3CCOO)_2$ og 2,76 g (0,0042 mol) $Ti(2,4\text{-}Cl_2C_6H_3CH_2COO)_3$ (molart forhold Mg/Ti = 4) innføres i et 50 ml testrør utstyrt med "hale", etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, og blandingen får stå med omrøring inntil fullstendig oppløsning.

10 g SiO_2 (overflateareal = 285 m^2/g, gjennomsnittlig partikkeldiameter = 35 μm, totalt kumulativt porevolum = 1,95
ml/g, totale hydroksyler = 0,5 mekv/g, fri fuktighet = 0,3%, totalt tilgjengelig porevolum = 19,5 ml) innføres, etter utøvelse av vakuum-nitrogen og i en nitrogenatmosfære, i en 250 ml kolbe utstyrt med en skovlrører, dryppetrakt, termometer og vakuum-nitrogen uttak, og på dette tidspunkt tilsettes den tidligere fremstilte oppløsningen dråpevis ved hjelp av dryppe-trakten, idet systemet holdes under omrøring. Etter at oppløsningen er blitt tilsatt, holdes blandingen under omrøring ved 30°C i 1 time, løsningsmiddelet fjernes under vakuum og en oppløsning inneholdende 11,5 g (0,047 mol) etylaluminiumseskviklorid (EASC) i 27,5 ml toluen tilsettes dråpevis (molart forhold Cl_{EASC}/RCOO = 3). På slutten av tilsetningen bringes blandingen til 90°C og holdes under omrøring i 2 timer. Den hensettes for avkjøling til omtrent 30°C, omtrent 30 ml toluen tilsettes og blandingen filtreres. Det oppnådde faststoff vaskes tre ganger med toluen og tørkes under vakuum.

Sluttkatalysatoren har den etterfølgende sammensetning: Si = 25,8 vekt%, Mg = 2,2 vekt%, Al = 0,52 vekt%, Ti = 1,1 vekt%, Cl = 23,9 vekt%, C = 1,7 vekt% ($Si_{40}Mg_{3,9}Al_{0,9}Ti_1Cl_{29,6}$).

Eksempler 15-20

Polymerisering av propylen i oppløsning

Vakuum-nitrogen utøves minst tre ganger ved 90°C og i en total varighet av omtrent 2 timer, i en Buchi autoklav med en 1 liter stålreaktor, utstyrt med en byrette for tilførsel av katalysatoren, skovlrører, termostabilitet og varmekappe forbundet med en termostat for temperaturkontrollen. En spyling av reaktoren gjennomføres før hver test, med opprettholdelse av en oppløsning inneholdende 250 ml vannfri heptan og 2,5 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ under omrøring ved 90°C i omtrent 2 timer. Innholdene i reaktoren føres ut gjennom en ventil som er anbrakt på bunnen under et lett nitrogentrykk og en oppløsning inneholdende 500 ml heptan og 0,2 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ (0,8 mmol) innføres i autoklaven. Autoklaven trykksettes ved å innføre 33 g propylen (4 ata) (målt ved hjelp av en HI-TECH strømningsmåler modell F 201 C-FA-22-V-M FC) og hele apparatet termostatreguleres ved 65°C. På dette tidspunkt innføres en suspensjon av Ti katalysatoren (Ti = 0,002 mmol, molart forhold Al/Ti = 400) i 10 ml heptan ved hjelp av et lett nitrogen overtrykk, gjennom byretten anbrakt på toppen av autoklaven. Når katalysatoren er innført, bringes systemet til 7 ata ved tilførsel av propylen. Systemet holdes i 1 time ved dette trykk (7 ata) ved hjelp av en propylenstrøm. På slutten tas innholdene i reaktoren ut under trykk ved hjelp av ventilen som er plassert på bunnen og koaguleres i omtrent 1 liter etanol. Den oppnådde polymer (polypropylen) separeres ved hjelp av filtrering, vaskes med aceton og tørkes under vakuum ved 40°C i omtrent 8 timer. Tabell 2 indikerer de oppnådde resultatene.

Eksempler 21-24

Kopolymerisering av propylen-etylen i oppløsning

Vakuum-nitrogen utøves minst tre ganger ved 90°C og i en total varighet på omtrent 2 timer, i en Buchi autoklav med en 1 liter stålreaktor, utstyrt med en byrette for tilførsel av katalysatoren, skovlrører, termostabilitet og varmekappe forbundet med en termostat for temperaturkontrollen. En spyling av reaktoren gjennomføres før hver test, idet en oppløsning inneholdende 250 ml vannfri heptan og 2,5 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ holdes under omrøring ved 90°C i omtrent 2 timer. Innholdene i reaktoren tas ut gjennom en ventil som er plassert på bunnen under et lett nitrogentrykk og en oppløsning inneholdende 500 ml heptan og 0,2 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ (0,8 mmol) innføres i autoklaven. Autoklaven trykksettes ved å innføre i rekkefølge: propylen (33 g, 4 ata) og etylen i den mengde som er spesifisert i tabell 3 (målt ved hjelp av en HI-TECH strømningsmåler modell F 201 C-FA-22-V-M FC) og hele apparatet termostatreguleres ved 65°C. På dette tidspunkt innføres en suspensjon av Ti katalysatoren (Ti = 0,012 mmol, molart forhold Al/Ti = 800) i 10 ml heptan ved hjelp av et lett nitrogen overtrykk, gjennom byretten som er anbrakt på toppen av autoklaven. Når katalysatoren er innført, bringes systemet til 7 ata med propylen og holdes i 1 time ved konstant trykk ved

hjelp av en strøm av propylen (7 ata). Til slutt fjernes innholdene i reaktoren under trykk ved hjelp av ventilen som er anbrakt på bunnen og koaguleres i omtrent 1 liter etanol. Den oppnådde polymer separeres ved hjelp av filtrering, vaskes med aceton og tørkes under vakuum ved 40°C i omtrent 8 timer.
Tabell 3 indikerer de oppnådde resultatene.

Eksempler 25-28

Polymerisering av heksen i oppløsning

Vakuum-nitrogen utøves minst tre ganger i en 250 ml glasskolbe utstyrt med en skovlrører. De etterfølgende produkter innføres i rekkefølge: 100 ml heptan, 12 ml (8 g) 1-heksen, 0,25 ml (1,0 mmol) $Al(i\text{-}Bu)_3$, en suspensjon av Ti katalysatoren (Ti = 0,1 mmol, molart forhold Al/Ti = 10) i 10 ml heptan tilsettes deretter. Når katalysatoren er innført, hensettes blandingen i 5 timer ved omtrent 40°C. Til slutt fjernes innholdene i kolben og koaguleres i omtrent 600 ml metanol. Polymeren separeres ved hjelp av filtrering, vaskes med aceton og tørkes under vakuum ved 40°C i omtrent 8 timer.
De oppnådde resultatene er indikert i tabell 4.

Eksempler 29-31

Terpolymerisering av etylen-propylen-5-etyliden-2-norbornen (ENB) i oppløsning

Vakuum-nitrogen utøves minst tre ganger ved 90°C og i en varighet av totalt omtrent 2 timer, i en Buchi autoklav med en 2 liter stålreaktor, utstyrt med en byrette for tilførsel av katalysatoren, skovlrører, termostabilitet og varmekappe forbundet med en termostat for temperaturkontrollen. En spyling av reaktoren gjennomføres før hver test, idet en oppløsning inneholdende 500 ml vannfri heptan og 5 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ holdes under omrøring ved 90°C i omtrent 2 timer. Innholdene i reaktoren fjernes gjennom en ventil som er plassert på bunnen under et lett nitrogentrykk og en oppløsning inneholdende 1 liter heptan, 10 ml ENB (75 mmol) og 0,53 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ (2,1 mmol) innføres i autoklaven. Autoklaven trykksettes ved innføring i rekkefølge: 200 g propylen (4,9 ata) og 7 g etylen (1 ata) (målt ved hjelp av en HI-TECH strømningsmåler modell F 201 C-FA-22-V-M FC) og hele apparatet termostat-reguleres ved 30°C. På dette tidspunkt innføres en suspensjon av Ti katalysatoren (Ti = 0,042 mmol, molart forhold Al/Ti = 50) i 10 ml heptan ved hjelp av et lett nitrogen overtrykk, gjennom byretten anbrakt på toppen av autoklaven. Når katalysatoren er innført, bringes systemet til 7 ata ved hjelp av etylen og holdes ved dette trykk i omtrent 1 time ved hjelp av en etylenstrøm. På slutten fjernes innholdene i reaktoren under trykk ved hjelp av ventilen

som er anbrakt på bunnen og koaguleres i omtrent 3 liter etanol. Den oppnådde polymer separeres ved hjelp av filtrering, vaskes med aceton og tørkes under vakuum ved 40°C i omtrent 8 timer.
Resultatene fra forsøket er indikert i tabell 5.

Eksempler 32-34

Kopolymerisering av etylen-propylen i flytende propylen

Vakuum-nitrogen utøves minst tre ganger ved 90°C og i en total varighet på omtrent 2 timer, i en Buchi autoklav med en 500 ml stålreaktor, utstyrt med en byrette for tilførsel av katalysatoren, skovlrører, termostabilitet og varmekappe forbundet med en termostat for temperaturkontrollen. En spyling av reaktoren gjennomføres før hver test, idet en oppløsning inneholdende 100 ml vannfri heptan og 1 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ holdes under omrøring ved 90°C i omtrent 2 timer. Innholdene i reaktoren fjernes gjennom en ventil som er anbrakt på bunnen under et lett nitrogentrykk og 120 g flytende propylen innføres i autoklaven ved 23°C. Reaktoren bringes deretter til polymeriseringstemperaturen på 40°C og 0,53 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ (2,1 mmol) innføres, gassformig etylen innføres deretter inntil likevektstrykk er oppnådd (20-22 ata). På dette tidspunkt innføres en suspensjon av Ti katalysatoren (Ti = 0,042 mmol, molart forhold Al/Ti = 50) i 10 ml heptan ved hjelp av et lett nitrogen overtrykk, gjennom byretten anbrakt på toppen av autoklaven. Når katalysatoren er innført, får systemet stå i 1 time og holdes ved et konstant trykk ved hjelp av en strøm av etylen. Til slutt stanses polymeriseringen ved en hurtig avgassing av de resterende monomerer. Polymeren utvinnes, etter vasking med etylalkohol og tørkes ved 40°C i omtrent 8 timer under vakuum.
Resultatene fra forsøket er indikert i tabell 6.

Eksempel 35

Polymerisering av etylen-propylen i slurry

Vakuum-nitrogen gjennomføres minst tre ganger ved 90°C og i totalt omtrent 2 timer, i en Buchi autoklav med en 1 liter stålreaktor, utstyrt med en byrette for tilførsel av katalysatoren, skovlrører, termostabilitet og varmekappe forbundet med en termostat for temperaturkontrollen. En spyling av reaktoren gjennomføres før hver test, med opprettholdelse av en oppløsning inneholdende 500 ml vannfri heptan og 5 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ under omrøring ved 90°C i omtrent 2 timer. Innholdene i reaktoren fjernes gjennom en ventil som er plassert på bunnen under et lett nitrogentrykk og en oppløsning inneholdende 1 liter heptan og 0,53 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ (2,1 mmol) innføres i autoklaven. Autoklaven trykksettes ved å

innføre 100 g propylen (3,5 ata) og 7 gram (1 ata) etylen (målt ved hjelp av en HI-TECH strømningsmåler modell F 201 C-FA-22-V-M FC) og hele apparatet termostatreguleres ved 30°C. På dette tidspunkt innføres en suspensjon av katalysatoren C (Ti = 0,042 mmol, molart forhold Al/Ti = 50) i 10 ml heptan ved hjelp av et lett nitrogen overtrykk, gjennom byretten anbrakt på toppen av autoklaven. Når katalysatoren er innført, bringes systemet til 7 ata med etylen og holdes ved et konstant trykk (7 ata) ved hjelp av en propylenstrøm. På slutten fjernes innholdene i reaktoren under trykk ved hjelp av ventilen anbrakt på bunnen og koaguleres i omtrent 1 liter etanol. Polymeren separeres ved hjelp av filtrering, vaskes med aceton og tørkes under vakuum ved 40°C i omtrent 8 timer.
16,4 g (285 $kg_{Pol.}/g_{Ti}$) av en fritt-flytende etylen-propylen-kopolymer oppnås, inneholdende 12,4 mol% propylen, $r_E x r_P$ = 1,2, Mw = 390000, MWD = 3,6 og med en gjennomsnittlig partikkeldiameter på 220 μm.

Eksempler 36-37

Kopolymerisering av etylen-norbornen (NB) i oppløsning

Vakuum-nitrogen utøves minst tre ganger ved 90°C og i totalt omtrent 2 timer, i en Buchi autoklav med en 2 liter stålreaktor, utstyrt med en byrette for tilførsel av katalysatoren, skovlrører, termostabilitet og varmekappe forbundet med en termostat for temperaturkontrollen. En spyling av reaktoren gjennomføres før hver test, med opprettholdelse av en oppløsning inneholdende 500 ml vannfri heptan og 5 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ under omrøring ved 90° C i omtrent 2 timer. Innholdene i reaktoren fjernes gjennom en ventil anbrakt på bunnen under et lett nitrogentrykk og en oppløsning inneholdende 1 liter heptan, NB (i mengden indikert i tabell 7) og 0,53 ml $Al(i\text{-}Bu)_3$ (2,1 mmol) innføres i autoklaven. Hele systemet termostatreguleres ved 30°C og en suspensjon av Ti katalysatoren (Ti = 0,042 mmol, molart forhold Al/Ti = 50) i 10 ml heptan innføres ved hjelp av et lett nitrogen overtrykk, gjennom byretten anbrakt på toppen av autoklaven. Når katalysatoren er innført, får systemet arbeide i 1 time og holdes ved et konstant trykk (3 ata) ved hjelp av en etylenstrøm. På slutten fjernes innholdene i reaktoren under trykk ved hjelp av ventilen anbrakt på bunnen og koaguleres i omtrent 3 liter etanol. Polymeren separeres ved hjelp av filtrering, vaskes med aceton og tørkes under vakuum ved 40°C i omtrent 8 timer.
Resultatene fra forsøket er indikert i tabell 7.

TABELL 1

OPPSUMMERING AV HETEROGENE KATALYSATORER

Eks.	Forkortelse	Megnesium-kompleks	Titankompleks	Mg/Ti	Cl_{EASC}/RCOO	Atom sammensetning
6	A	$Mg(Cl_3CCOO)_2$	$Ti(Cl_3CCOO)_3$	4	3	$Si_{30}Mg_{4.6}Al_{0.7}Ti_1Cl_{30}$
7	B	$Mg(Cl_3CCOO)_2$	$Ti(Cl_3CCOO)_3$	1	3	$Si_{27.8}Mg_1Al_{0.4}Ti_1Cl_{15}$
8	C	$Mg(Cl_3CCOO)_2$	$Ti(Cl_3CCOO)_3$	0.5	1	$Si_{28.1}Mg_{0.5}Al_{0.2}Ti_1Cl_{11.9}$
9	D	$Mg(Cl_3CCOO)Cl$	$Ti(Cl_3CCOO)_3$	4	3	$Si_{40.3}Mg_{3.7}Al_{0.5}Ti_1Cl_{16.3}$
10	E	$Mg(Cl_3CCOO)Cl$	$Ti(Cl_3CCOO)_3$	1	3	$Si_{27.5}Mg_{0.9}Al_{0.7}Ti_1Cl_{12.6}$
11	F	$Mg(Cl_3C(CH_2)_2COO)_2$	$Ti(Cl_3C(CH_2)_2COO)_3$	4	3	$Si_{59.4}Mg_{4.1}Al_{0.8}Ti_1Cl_{34.7}$
12	G	$Mg(Cl_3CCOO)_2$	$Ti(Cl_3C(CH_2)_2COO)_3$	4	3	$Si_{45.5}Mg_{4.5}Al_{0.8}Ti_1Cl_{38}$
13	H	$Mg(Cl_3CCOO)_2$	$Ti(Cl_3CCH{=}CHCOO)_3$	4	3	$Si_{41.2}Mg_4Al_{0.7}Ti_1Cl_{34}$
14	L	$Mg(Cl_3CCOO)_2$	$Ti(2,4\text{-}Cl_2C_6H_3CH_2COO)_3$	4	3	$Si_{40}Mg_{3.9}Al_{0.9}Ti_1Cl_{29.6}$

TABELL 2
UNDERSTØTTEDE KATALYSATORER BASERT PÅ TITANPOLYMERISERING AV PROPYLEN

Eks.	Katalysator	Aktivitet Kg_{Pol}/g_{Ti}	m/r	M_w x 10^{-3}	MWD
15	$Si_{30}Mg_{4.5}Al_{0.7}Ti_1Cl_{39}$ (A)	250	62/38	197	6.7
16	$Si_{40.3}Mg_{3.7}Al_{0.5}Ti_1Cl_{18.3}$ (D)	180	60/40	442	7.6
17	$Si_{59.4}Mg_{4.1}Al_{0.8}Ti_1Cl_{34.7}$ (F)	340	60/40	162	4.7
18	$Si_{45.5}Mg_{4.5}Al_{0.8}Ti_1Cl_{38}$ (G)	287	61/39	191	4.3
19	$Si_{41.2}Mg_4Al_{0.7}Ti_1Cl_{34}$ (H)	180	63/37	361	4.5
20	$Si_{40}Mg_{3.9}Al_{0.9}Ti_1Cl_{29.6}$ (L)	125	65/35	357	7.6

TABELL 3
UNDERSTØTTEDE KATALYSATORER BASERT PÅ TITAN-PROPYLEN-ETYLEN-KOPOLYMERISERING I OPPLØSNING

Eks.	Katalysator	C_2 tilførsel g (ata)	Aktivitet Kg_{Pol}/g_{Ti}	C_2 bund. mol%	M_w x 10^{-3}	MWD
21	$Si_{27.8}Mg_1Al_{0.4}Ti_1Cl_{15}$ (B)	0.5 (0.5)	280	8.3	308	6.6
22	$Si_{30}Mg_{4.5}Al_{0.7}Ti_1Cl_{39}$ (A)	0.5 (0.5)	335	4.1	192	6.7
23	$Si_{59.4}Mg_{4.1}Al_{0.8}Ti_1Cl_{34.7}$ (F)	1.0 (0.7)	412	2.7	224	4.7
24	$Si_{45.5}Mg_{4.5}Al_{0.8}Ti_1Cl_{38}$ (G)	1.5 (0.9)	420	3.3	442	5.5

TABELL 4
UNDERSTØTTEDE KATALYSATORER BASERT PÅ TITAN-POLYMERISERING AV 1-HEKSEN

Eks.	Katalysator	Ut-bytte g	Aktivitet g_{Pol}/g_{Ti}	Omdannelse %	M_w x 10^{-3}	MWD
25	$Si_{30}Mg_{4.5}Al_{0.7}Ti_1Cl_{39}$ (A)	7.8	1625	98	543	4.7
26	$Si_{40.3}Mg_{3.7}Al_{0.5}Ti_1Cl_{18.3}$ (D)	5.0	1040	62	399	4.3
27	$Si_{59.4}Mg_{4.1}Al_{0.8}Ti_1Cl_{34.7}$ (F)	8.0	1670	100	447	2.9
28	$Si_{45.5}Mg_{4.5}Al_{0.8}Ti_1Cl_{36}$ (G)	7.7	1600	97	343	3.5

TABELL 5
UNDERSTØTTEDE KATALYSATORER BASERT PÅ TITAN-ETYLEN-PROPYLEN-ENB-TERPOLYMERISERING I OPPLØSNING

Eks.	Katalysator	Aktivitet kg_{Pol}/g_{Ti}	C_3 mol%	ENB mol%	$r_E x r_P$	M_w x 10^{-3}	MWD
29	$Si_{27.8}Mg_1Al_{0.4}Ti_1Cl_{15}$ (B)	95	27.3	1.5	1.41	459	4.3
30	$Si_{28.1}Mg_{0.5}Al_{0.2}Ti_1Cl_{11.9}$ (C)	72	32.7	1.1	1.12	230	4.6
31	$Si_{27.6}Mg_{0.9}Al_{0.7}Ti_1Cl_{12.6}$ (E)	80	30.8	1.4	1.45	261	4.7

Tabell 6
UNDERSTØTTEDE KATALYSATORER BASERT PÅ TITAN-ETYLEN-PROPYLEN-KOPOLYMERISERING I FLYTENDE MONOMER

Eks.	Katalysator	Aktivitet kg_{Pol}/g_{Ti}	C_3 mol%	$r_E x r_P$	M_w x 10^{-3}	MWD
32	$Si_{27.8}Mg_1Al_{0.4}Ti_1Cl_{15}$ (B)	300	27.5	1.16	456	6.6
33	$Si_{28.1}Mg_{0.5}Al_{0.2}Ti_1Cl_{11.9}$ (C)	250	30.8	0.95	311	6.2
34	$Si_{27.6}Mg_{0.9}Al_{0.7}Ti_1Cl_{12.6}$ (E)	270	28.1	1.21	215	6.1

Tabell 7
UNDERSTØTTEDE KATALYSATORER BASERT PÅ TITAN-ETYLEN-NORBORNEN-KOPOLYMERISERING I OPPLØSNING

Eks.	Katalysator	NB tilførsel mol	Aktivitet kg_{Pol}/g_{Ti}	NB bund. mol%	Tg [°C]	M_w x 10^{-3}	MWD
36	$Si_{30}Mg_{4.5}Al_{0.7}Ti_1Cl_{39}$ (A)	0.73	191	2.2	130	180	5.4
37	$Si_{30}Mg_{4.5}Al_{0.7}Ti_1Cl_{39}$ (A)	1.10	68	4.1	122	142	5.7

KOMMENTARER TIL TABELLENE

Alle katalysatorene som er indikert i tabell 1 produserer polymerer med høye Mw verdier. Videre er utbyttene mye høyere enn de tilsvarende titankomplekser som anvendes som sådan og som omtalt i den samtidige patentsøknad innsendt av den samme søker (IT MI01A000858).

Fra tabell 2 fremgår det at med en nedgang i mengden klor i katalysatoren, er der en reduksjon i den katalytiske aktivitet (sammenlign eksempler 15 og 16). Den katalytiske aktivitet øker dessuten med en forlengelse av klorkarboksylkjeden i liganden tilstede både i titankomplekset (sammenlign eksempler 15, 18) og i magnesiumkomplekset (sammenlign eksempler 17 og 18). Alle de dannede polypropylener er vanlig av ataktisk-type polymerer

(m/r omtrent 60/40), mens molekylvektsfordelingen varierer fra 4 til 8, som viser en tendens mot lavere verdier med en forlengning av kjeden på klorkarboksylliganden tilstede i titankomplekset (sammenlign eksempler 15 og 16 med 17-19).

Bruken av etylen i polymeriseringen fører til en økning i den katalytiske aktivitet (sammenlign eksempel 15 i tabell 2 med 22 i tabell 3). Fra tabell 3 kan det også observeres at katalysatorene med et Mg/Ti forhold = 1 innlemmer mere etylen i forhold til dem med et Mg/Ti forhold = 4 (sammenlign eksempler 21 og 22) mens tilstedeværelsen av klorkarboksyl-ligander med lang kjede i dette tilfellet også produserer lavere MWD verdier (eksempler 23 og 24).

Tabell 4 som vedrører polymeriseringen av heksen viser høye omdannelsesverdier med hensyn til monomertilførselen (> 95%) når katalysatorene med et høyt klorinnhold anvendes, mens der er lave omdannelsesverdier med en nedgang i klorinnholdet (sammenlign eksempler 25 og 26). Mw verdiene er høyere enn 300 000 mens MWD verdiene varierer innen området fra 3 til 5.

Fra dataene i tabell 5 som vedrører EPDM terpolymerer og tabell 6 som vedrører EPR kopolymerer, observeres en lett nedgang i aktiviteten med en nedgang i klorinnholdet (sammenlign eksempel 29 med 30-31 i tabell 5 og eksempel 32 med 33-34 i tabell 6) og der er også en tendens til nedsettelse av $r_E x r_P$ verdiene med en nedgang i Mg/Ti forholdet (sammenlign eksempler 29-31 med 30 i tabell 5 og eksempler 32-34 med 33 i tabell 6). Egenskapene til de relative polymerer forandres ikke signifikant med en variasjon i atomsammensetningen til katalysatorene som undersøkes.

Til slutt indikerer tabell 7 etylen-norbornen-kopolymeriseringsforsøk som spesifiserer egenskapene til polymerene oppnådd ved å anvende en enkelt katalysator med et Mg/Ti forhold = 4.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysator understøttet av silika, som er aktiv i polymeriseringen, kopolymeriseringen og terpolymeriseringen av olefin-umettede forbindelser, hvor ovennevnte silika har et overflateareal som er ≥ 200 m2/g, et totalt kumulativt porevolum som er større enn 1 ml/g, som målt med BET metoden, en mengde av totale overflatehydroksyler (isolert, vicinal, geminal) fra 0,4 til mindre enn 1,0 mekv/g, en gjennomsnittlig partikkeldiameter fra 5 μm til 100 μm, et innhold av fri fuktighet som er lavere enn eller lik 2 vekt%, hvor katalysatoren inneholder fra 0,5 til 3,0 vekt% titan basert på totalvekten av katalysatoren, og inneholder videre Si, Mg, Al and Cl i den etterfølende atomsammensetning basert på titan: $Si_{20-70}Mg_{0,5-10}Al_{0,2-1}Ti_1C_{15-40}$,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten omfatter de etterfølgende trinn:
(i) avsetning i porene til ovennevnte silika av minst en opp-løsning av
(i1) minst en magnesiumforbindelse valgt fra bis-magnesiumhalokarboksylater og halogenmagnesiumhalokarboksylater med generell formel (II)

$MgX'_m(R'\text{-}COO)_{(2-m)}$ (II)

hvor
-X' er halogen, med utelukkelse av jod;
-m er valgt fra 0 til 1;
-R' er et klorert monofunksjonelt hydrokarbylradikal med fra 1 til 20 karbonatomer og fra 1 til 6 kloratomer; og
(i2) minst en titanforbindelse valgt fra titanhalokarboksylater med den generelle formel (I):

$(RCOO)_nTiX_p$ (I)

hvor
-p + n = 3, 4;
-n ≥ 1;
-R har den samme betydning som R';
-X er valgt fra klor, brom, alkoksyl, karboksyl, beta-dikarbonyl;
og hvori atomforholdet mellom Mg i (II) og Ti i (I) er fra 0,5/1 til 10/1;
(ii) deretter avsetning, på silikaet inneholdende forbindelsene av magnesium og titan oppnådd på slutten av trinn (i), av en oppløsning av en eller flere halogenalkylforbindelser av aluminium valgt fra dem med den generelle formel
(III) $AlR''_nX''_{3-n}$ (n = 1 eller 2) og
(IV) $Al_2R''_nX''_{6-n}$ (n = 1-5)

hvor R" er en C_1-C_{20} alkylgruppe, X" er klor eller brom; og hvor forholdet mellom summen av halogenatomene i (III) og/eller (IV) og de totale karboksylgrupper i (I) og (II) varierer fra 0,3/1 til 10/1;
(iii) oppnåelse av en understøttet katalysator bestående av porøs silika som inne i porene inneholder forbindelser av magnesium, titan, aluminium og biprodukter som i alt vesentlig er basert på aluminium, ved reaksjon, inne i silikaporene, inneholdene forbindelser av Ti, Mg, Al, oppnådd på slutten av trinn (ii), mellom halogenalkylforbindelser av aluminium med generell formel (III) eller (IV) og forbindelser (I) og (II); (iv) utvinning av den understøttede katalysator som oppnås på slutten av trinn (iii), etter eliminering ved vasking av de aluminiumbaserte biprodukter.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor silikaet har et overflateareal fra 250 til 400 m2/g.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor silikaet har et kumulativt porevolum som foretrukket er fra 1,1 til 3 ml/g.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor silikaet har en mengde av totale overflatehydroksyler (isolert, vicinal, geminal) som er fra 0,4 til 0,6 mekv/g.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor silikaet har en gjennomsnittlig partikkeldiameter fra 20 μm til 60 μm.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor silikaet har en fuktighet som er mindre enn 1 vekt%.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor X=X'=X"=Cl.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor forholdet mellom summen av halogenatomene i (III) og/eller (IV) og de totale karboksylgrupper i (I) og (II) varierer fra 0,5/1 til 4,0/1.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor p + n = 3 i formel (I).

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor titaninnholdet er fra 0,6 til 3,0 vekt%.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor RCOO og R'COO, som er like eller forskjellige, er valgt fra CCl_3COO, $CCl_3(CH_2)_2COO$, $Cl_2C_6H_3CH_2COO$, $CCl_3CH=CHCOO$.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor trinn (ii) omfatter:

(iia) oppløsning av en eller flere halogenalkylforbindelser av aluminium med den generelle formel (III) og/eller (IV) i et hydrokrabonløsningsmiddel;
(iib) behandling av silikaet oppnådd på slutten av trinn (i) med et volum av oppløsningen (iia) som er fra 15% til 50% høyere enn det totale kumulative volum av silikaporene.

13. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor trinn (iii) gjennomføres ved oppvarming av silikaet oppnådd på slutten av trinn (ii), til en temperatur fra 40°C til 100°C.

14. Fremgangsmåte for polymerisering, kopolymerisering og ter-polymerisering av olefin-umettede forbindelser,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den gjennomføres i nærvær av det katalytiske system som omfatter:
(a) en katalysator understøttet av silika med en atomsammensetning: $Si_{20-70}Mg_{0,5-10}Al_{0,2-1}Ti_1C_{15-40}$
fremstilt i henhold til kravene 1 til 13;
(b) en organoaluminiumforbindelse valgt fra aluminoksaner og forbindelser med den generelle formel (V) AlR'''_3 hvori R''' er en C_1-C_{20} alkylgruppe.

15. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, som gjennomføres ved hjelp av suspensjonsmetoden (slurry) i et inert fortynningsmiddel, eller i en oppløsning i et inert løsningsmiddel, ved lavt, medium eller høyt trykk og ved en temperatur fra 30 til 260 °C.

16. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, hvor den olefin-umettede forbindelse er et α-olefin med fra 3 til 10 karbonatomer,

17. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, som omfatter kopolymeriseringen av etylen med α-olefiner, særlig propylen, eller terpolymeriseringen av etylen med α-olefiner og ikke-konjugert dien.

18. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, hvor det molare forhold mellom aluminium i organoaluminiumforbindelsen (b) og titan inneholdt i katalysatoren (a) er fra 5/1 til 2000/1.

19. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, hvor det molare forhold mellom aluminiumet i organoaluminiumforbindelsen (b) og titanet inneholdt i katalysatoren (a) er fra 20/1 til 800/1.

20. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, hvor katalysatoren inneholder fra 0,5 til 3,0 vekt% titan basert på totalvekten av katalysatoren.