
Octrooiraad



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8600045**

⑲ NL

- ⑤4 **Katalysatorsysteem voor hoge temperatuur (co)polymerisatie van etheen.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: C08F 10/02, C08F 4/62.
- ⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.
- ⑦4 Gem.: Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8600045.
- ②2 Ingediend 11 januari 1986.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 augustus 1987.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

STAMICARBON B.V. (Licensing subsidiary of DSM)

Uitvinders: Johannes Blenkers te Beek (L)

Luc M.C. Coosemans te Houthalen (België)

-1-

PN 3687

KATALYSATORSYSTEEM VOOR HOGE TEMPERATUUR

(CO)POLYMERISATIE VAN ETHEEN

De uitvinding heeft betrekking op een katalysatorsysteem voor het (co)polymeriseren van etheen en eventueel ondergeschikte hoeveelheden 1-alkenen en/of diënen, op de bereiding van dit katalysatorsysteem en op de (co)polymerisatie van etheen en eventueel ondergeschikte hoeveelheden 1-alkenen en/of diënen.

Het aantal katalysatorsystemen dat in staat is etheen en/of 1-alkenen tot polymerisatie te brengen, is talrijk. Zo kan men zg. Phillips- en Ziegler-Natta-systemen onderscheiden. Van deze hebben er een aantal betrekking op polymerisatie in de gasfase. Andere richten zich op polymerisatie in aanwezigheid van een vloeibaar verdeelmiddel. Deze laatste kunnen weer verdeeld worden in het zg. suspensie-systeem, waarbij de polymerisatie plaatsvindt bij temperaturen beneden de oplosttemperatuur van polyetheen, en het z.g. solutiesysteem, waarbij de polymerisatietemperatuur boven de oplosttemperatuur van het gevormde polyetheen ligt.

Solutiepolymerisatie vereist speciale katalysatorsystemen omdat de aktiviteit van de katalysator en het molekuulgewicht van het geproduceerde polymeer in het algemeen afnemen naarmate de polymerisatietemperatuur oploopt. Pas tegen het einde der zestiger jaren is er een zodanig aktieve katalysator ontwikkeld, dat men etheen in solutie kon polymeriseren zonder dat het produkt van katalysatorresten behoefde te worden ontdaan. (GB-A 1,235,062).

Er wordt in het algemeen gepolymeriseerd bij temperaturen die slechts weinig boven de oplosttemperatuur van polyetheen liggen, omdat de aktiviteit van de tot dusver gebruikelijke katalysatoren afneemt bij hoge polymerisatietemperaturen. Bij ongewijzigde verblijftijden

8000045

betekent dit dat de opbrengst aan polymeer afneemt, waardoor de hoeveelheden katalysatorresten in het polymeer toenemen, en men al spoedig genoodzaakt wordt het polymeer uit te wassen.

Een probleem bij deze exotherme polymerisatiereactie is de dissipatie
5 van de polymerisatiewarmte. Koeling door de wand of door koelorganen in de reaktor kan gemakkelijk leiden tot afzetting van polymeer op de koelende oppervlakken, vooral bij koelmediumtemperaturen onder 150°C. Daarom gaf men er de voorkeur aan de reaktorvoeding sterk te koelen. Deze sterke voorkoeling kost veel energie en wordt, gezien de stij-
10 gende brandstofprijzen, duurder.

Het polymeriseren bij hoge temperaturen zou ook in ander opzicht energetisch gunstig zijn: niet alleen kan de sterke koeling van de reaktorvoeding verminderd worden of zelfs achterwege blijven, bovendien is het niet meer nodig bij het opwerken van het polymeer het
15 produkt te verhitten ten einde het oplosmiddel te verdampen. Naarmate namelijk de temperatuur van de oplossing hoger is en de kritische temperatuur van het oplosmiddel benadert of zelfs bereikt of overschrijdt, wordt de verdampingswarmte kleiner of zelfs nul, zodat de verdampingsenthalpie minimaal wordt.

20 Dit zijn de redenen, dat er grote behoefte is aan hoge-temperatuur-katalysatoren. Deze katalysatoren dienen zo actief te zijn, dat ze ook bij zeer hoge polymerisatietemperaturen (boven 180°C) nog voldoende aktiviteit vertonen. Deze eis wordt nog verzaamd door de moderne wetgeving die duidelijke grenzen stelt aan de hoeveelheid
25 overgangsmetalen in produkten. Bovendien moet het geproduceerde polymeer voldoen aan de gebruikelijke eisen van verwerkbaarheid en toepasbaarheid, dus moet het molecuulgewicht voldoende hoog, ofwel de smeltindex voldoende laag zijn.

In de Europese octrooiaanvragen EP-A 57050 en EP-A 131 420
30 worden katalysatorsystemen beschreven die bij zeer hoge polymerisatietemperaturen werkzaam zijn.

Het katalysatorsysteem van EP-A 57050 behelst de combinatie van twee komponenten, waarvan de eerste vervaardigd wordt door een organo-aluminiumverbinding, titaantetrahalide en eventueel vanadium-
35 oxytrihalide gedurende ten minste 5 sekonden te verhitten tot ten

8600045

minste 150°C, en waarvan de tweede een organo-aluminiumverbinding is. In EP-A 131 420 is de eerste komponent dezelfde als in EP-A 57050, en de tweede een alkylsiloxalaan. De diverse bestanddelen van deze katalysatorsystemen worden zodanig gemengd, dat in de eerste komponent de
5 atoomverhouding van aluminium tot titaan plus vanadium tussen 0,2-2,0 ligt, en er bij voorkeur meer titaan dan vanadium aanwezig is. De optimale titaan : vanadium verhouding is 85 : 15. De atoomverhouding van het aluminium uit de tweede komponent tot titaan plus vanadium is ten hoogste 3.

10 Een nadeel van deze katalysatoren is, dat het verhitten van de eerste komponent of een deel daarvan voorafgaand aan de combinatie met de tweede komponent, extra energie kost en omslachtig is. Bij een fabrieksmatige polymerisatie is alles erop gericht het proces zoveel mogelijk te stroomlijnen. Het tussentijds verhitten van een deel van
15 het katalysatorsysteem werkt daarbij storend. Bovendien vormt zich bij dergelijke verhitting een neerslag, waardoor er problemen kunnen ontstaan bij de dosering van de katalysator aan de reaktor.

De uitvinding beoogt het vinden van een katalysatorsysteem dat bovengenoemde nadelen niet heeft, zonder dat dit ten koste gaat
20 van de aktiviteit of het vermogen grote polymeermolekulen te vormen bij zeer hoge polymerisatietemperaturen.

Verrassenderwijs is nu gevonden dat een katalysatorsysteem, dat een combinatie is van ten minste twee komponenten A en B, welke komponenten omvatten:

25 A: een of meer titaanverbindingen en een of meer vanadiumverbindingen, gemengd met een of meer organoaluminiumverbindingen in een zodanige hoeveelheid dat de atoomverhouding aluminium tot de som van titaan en vanadium ten minste gelijk aan 3 is,

B: een of meer organoaluminiumverbindingen,
30 waarbij in een of beide der komponenten A en B een chloride aanwezig is, en welke twee komponenten apart of in combinatie rechtstreeks aan het reaktievat worden toegevoegd in een zodanige hoeveelheid dat de atoomverhouding van het chloor afkomstig uit de komponenten A en/of B tot de som van titaan en vanadium uit komponent A ten minste gelijk
35 aan 6 is, geschikt is voor het (co)polymeriseren van etheen en even-

8600045

tueel ondergeschikte hoeveelheden 1-alkenen en/of diënen bij zeer hoge polymerisatietemperaturen.

Een voordeel van een katalysatorsysteem volgens de uitvinding is, dat er bij zeer hoge temperaturen polyetheen geproduceerd kan worden dat voldoet aan de gebruikelijke eisen wat betreft verwerkbaarheid en toepasbaarheid, en dat zo weinig katalysatorresten bevat dat het produkt niet behoeft te worden uitgewassen.

De katalysatoren volgens de onderhavige uitvinding zijn niet alleen zeer actief, maar ook zeer snel, waardoor met zeer korte verblijftijden kan worden volstaan. Een korte verblijftijd heeft het grote voordeel dat de reaktor klein kan zijn. Zo kan men met de katalysatoren volgens de uitvinding in een reaktor van 5 m³ een jaarproduktie halen van meer dan 50.000 ton.

Met de onderhavige katalysatoren kan men volstaan met verblijftijden van 10 minuten of minder. Bij verblijftijden van 5 minuten krijgt men nog zulke hoge opbrengsten dat men geen uitwasbehandeling voor de verwijdering van katalysatorresten hoeft toe te passen.

Nog een ander voordeel is, dat de componenten A en B rechtstreeks aan het reaktievat worden toegevoegd, dat wil zeggen zonder verder verhitten boven 150°C of winnen van een neerslag. Dergelijke extra handelingen hebben zelfs een nadelige invloed op het katalysatorsysteem volgens de uitvinding.

De verblijftijd van de diverse katalysatorbestanddelen in de toevoerleidingen is in het algemeen voldoende om tot een actief katalysatorsysteem te komen. Deze verblijftijd zal meestal niet meer dan enige, bijv. 5, minuten bedragen; vaak zelfs minder, bijv. minder dan 3 of zelfs minder dan 1 minuut.

Een langere verblijftijd is echter, hoewel economisch niet aantrekkelijk, op zichzelf niet nadelig voor de katalysator volgens de uitvinding. Indien het om bepaalde redenen wenselijk zou zijn de gekombineerde katalystorkomponenten enige tijd te laten staan, bijv. in geval van batch-gewijze polymerisatie, brengt dit geen aktiviteitsvermindering met zich mee. Evenmin echter verhoogt veroudering de gunstige eigenschappen van het katalysatorsysteem.

Katalysatoren die opgebouwd zijn uit twee componenten, worden

onder andere beschreven in DE-A 2600366 en DE-A 1934677. In deze beide octrooiaanvragen wordt de komponent die overgangsmetalen bevat, via ingewikkelde tussenstappen bereid, waarna het ontstane neerslag gewonen en grondig gewassen wordt. Daar deze katalysatoren bedoeld zijn voor suspensiepolymerisatie, zijn zij bij polymerisatietemperaturen boven 180°C nauwelijks actief. De met deze katalysatoren geproduceerde polymeren bevatten bovendien nog zoveel overgangsmetalen, dat uitwassen van het produkt noodzakelijk is. De katalysatorsystemen volgens de uitvinding zijn niet alleen minder omslachtig te bereiden, zij hebben daarnaast ook een hogere aktiviteit, met alle daaraan verbonden voordelen.

Katalysatorsystemen volgens de uitvinding zijn het aktiefst bij een atoomverhouding van aluminium uit komponent A tot de som van titaan en vanadium van ten minste 5. Het verdient daarbij aanbeveling dat de atoomverhouding chloor tot de som van titaan en vanadium ten minste gelijk is aan 7,5, in het bijzonder ten minste 9. Een verdere aktiviteitsverhoging wordt bereikt bij een atoomverhouding aluminium uit komponent B tot de som van titaan en vanadium van ten minste 3. Verder verdient een atoomverhouding titaan tot vanadium van ten hoogste 1 en in het bijzonder ten hoogste 0,8 de voorkeur.

Als titaanverbindingen leveren zowel vier- als driewaardige verbindingen met de algemene formule $Ti(OR^1)_{4-n}X^1_n$ resp. $Ti(OR^2)_{3-m}X^2_m$, waarin R^1 en R^2 gelijk of verschillend zijn en koolwaterstofresten met 1-20 koolstofatomen voorstellen, X^1 en X^2 halogeenatomen, $0 < n < 4$ en $0 < m < 3$, goede resultaten op. Van deze verbindingen verdienen titaanzuuresters, zoals tetrabutoxytitaan, de voorkeur. Het is ook mogelijk titaankomplexen, zoals bijv. $TiCl_3 \cdot 3$ dekanol, $TBT \cdot AlCl_3$, $TBT \cdot 0,2 Cr(acac)_2$, $TBT \cdot x CrO_3$ en $TBT \cdot x$ diethylzink ($0 < x < 1$) toe te passen. Verbindingen zoals bv. kresyltitanaatpolymeer zijn eveneens toepasbaar.

Als vanadiumverbindingen kunnen dienen verbindingen met de algemene formule $VO(OR^3)_{3-p}X^3_p$, waarin R^3 een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstelt, X^3 een halogeenatoom en $0 < p < 3$, in het bijzonder vanadylchloride en/of vanadylbutoxide. Ook is het mogelijk vanadiumverbindingen met de algemene formule VX^4_3 of VX^4_4 waarin

X^4 een halogeenatoom voorstelt, te gebruiken. X^4 is bij voorkeur een chlooratoom. Ook mengsels van titaanverbindingen, resp. vanadiumverbindingen zijn bruikbare katalysatorbestanddelen.

- De rol die chloride speelt in dit gecompliceerde katalysatorsysteem is niet geheel duidelijk. Het is mogelijk dat een overwegend deel der chlooratomen afkomstig is uit komponent B, maar er is gevonden, dat wanneer ten minste de helft van de totaal aanwezige chlooratomen uit komponent A afkomstig is, de katalysator tot betere resultaten leidt. Daarom verdient het aanbeveling dat komponent A tevens een of meer chloriden omvat. Deze zijn bijvoorbeeld alkylchloriden, acylchloriden, arylchloriden, anorganische chloriden of combinaties daarvan. De voorkeur verdienen isopropylchloride, benzylchloride en/of chloriden van elementen uit de groepen 3a en 4a van het Periodiek Systeem (Handbook of Chemistry and Physics, 52nd ed.), in het bijzonder $SiCl_4$ en BCl_3 . Een actieve katalysator die een hoog polymeermolekuulgewicht oplevert, ook bij zeer hoge polymerisatietemperaturen, ontstaat eveneens, wanneer komponent A tevens nog een of meer elektronendonoren (Lewis-basen) omvat, zoals bijvoorbeeld DEA, EB, IPA, acetylaceton, en/of MPT. (Zie de Lijst van gebruikte afkortingen op pag. 12).
- 20 De organo-aluminiumverbinding van komponent A kan gekozen worden uit een grote groep verbindingen, waaronder ook alkylsiloxanen. De voorkeur verdient een organo-aluminiumverbinding met de algemene formule $R^4_q AlX^{5}_{3-q}$, waarin de symbolen R^4 gelijk of verschillend zijn en een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen, in het
- 25 bijzonder alkyl, X^5 een halogeenatoom, in het bijzonder chloor voorstelt, en $0 < q < 3$. Ook mengsels kunnen toegepast worden. Bij toepassing van bijv. trialkylaluminiumverbindingen verdient het aanbeveling het chloorgehalte van komponent A te verhogen door middel van toevoegen van een chloride en/of door de titaan- en/of vanadium-
- 30 verbindingen zodanig te kiezen dat deze als chloorbron kunnen dienen.

Voorbeelden van organo-aluminiumverbindingen van komponent A zijn: DADHMS, DADS, DEAC, MEAC, MMAC, SEAC, SMAC, TEA, TIBA, TMA. In het bijzonder DEAC en/of SEAC geven goede resultaten. (Zie de Lijst van gebruikte afkortingen op pag. 12).

- 35 De organo-aluminiumverbinding van komponent B kan dezelfde

zijn als die van komponent A, maar nodig is dit niet. Goed resultaat wordt verkregen wanneer men verbindingen toepast die de algemene formule $R_s^5 \text{ALY}_{3-s}$ bezitten, waarin de symbolen R^5 gelijk of verschillend zijn en een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen, Y een waterstofatoom, een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen, een groep met de algemene formule $-\text{NR}^6$ (met R^6 een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen), of een groep met de algemene formule $-\text{OR}^7$ (met R^7 een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen of een groep met de algemene formule $-\text{Si}(\text{R}^8)_3$, waarin de symbolen R^8 gelijk of verschillend zijn en een waterstofatoom en/of een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen) voorstelt, en $0 < s < 3$.

In het bijzonder verbindingen met een aluminium-zuurstofbinding zijn goed werkzaam. Daarnaast kan men ook een alkylaluminoxaan (een verbinding met de algemene formule $\text{R}_2\text{Al}[\text{OAl}(\text{R})]_n\text{OAlR}_2$ waarin de symbolen R gelijk of verschillend zijn een koolwaterstofrest met 1-10 koolstofatomen voorstellen, en n groter dan of gelijk aan 0 is) met goed gevolg als komponent B toepassen.

Ook mengsels kunnen tot goede resultaten leiden.

Een verdere aktiviteitsverhoging wordt bereikt wanneer men naast de organoaluminiumverbinding(en) nog een of meer andere metaalalkylen aan komponent B toevoegt, zoals bijv. dialkylmagnesium-, dialkylzink-, trialkylboor-, alkylithiumverbindingen. Voorbeelden van organo-aluminiumverbindingen van komponent B zijn: methylaluminoxaan, DADHMS, DADS, DATFS, DEAC, DEAH, DEALOX, IPRA, MEAC, SEAC, TEA, TIBA, TIBAO, DIBBA, DIBAH, TOA. (Zie de Lijst van gebruikte afkortingen op pag. 12).

Goede resultaten worden vooral behaald wanneer komponent B tevens nog een of meer elektronendonoren (Lewis-basen) omvat, zoals EB, IPA, MPT, dekanol, PMHS.

Indien gewenst, kan aan komponent B eveneens een chloride toegevoegd worden.

Katalysatorsystemen volgens de uitvinding kunnen apart of in combinatie aan de reaktor toegevoegd worden. Een beter resultaat wordt echter verkregen wanneer men de komponenten A en B apart aan de reaktor toevoegt. Wanneer de komponenten A en B apart aan de reaktor toe-

gevoegd worden, is het niet belangrijk in welke volgorde dit gebeurt. Ook de mengvolgorde van de bestanddelen van de componenten zelf is van weinig belang.

Wat betreft component A kan men bijvoorbeeld eerst een
5 titaan- en een vanadiumverbinding mengen, daarna een organoaluminium-
verbinding toevoegen en tenslotte eventueel een chloride en/of een
elektronendonor. Men kan ook eerst de organoaluminiumverbinding mengen
met een chloride en vervolgens met een titaan- en een vanadium-
10 verbinding. Ook is het mogelijk de organoaluminiumverbinding aan een
der overgangsmetaalverbindingen toe te voegen alvorens de tweede over-
gangsmetaalverbinding wordt toegevoegd. Het kan de voorkeur verdienen
de vanadium- en titaanverbindingen tevoren met elkaar te mengen,
vooral wanneer een van de twee minder stabiel is, zoals VOCl_3 .

Het verdient aanbeveling de menging van de overgangsmetaal-
15 verbindingen met de organoaluminiumverbinding uit te voeren bij een
temperatuur lager dan 125°C , in het bijzonder beneden 75°C , meer in
het bijzonder beneden 50°C . In het algemeen zal de temperatuur niet
beneden -60°C komen.

Wat betreft component B, ook hier is men vrij de eventuele
20 mengvolgorde te bepalen zonder dat dit tot significante teruggang van
de katalysatorwerking aanleiding geeft.

Zowel voor component A als voor component B geldt, dat de
aan- of afwezigheid van monomeer(eren) tijdens het mengen van de katalysatorbestanddelen van weinig invloed is op de katalysatorwerking.

25 Het is ook mogelijk naast de componenten A en B een derde
komponent aan de reaktor te doseren. Deze derde komponent kan een
chloride en/of elektronendonor zijn, in het bijzonder een chloride van
aryl of alkyl of een element uit de groepen 3a en 4a van het Periodiek
Systeem, of een organoaluminiumchloride.

30 De uitvinding heeft eveneens betrekking op polymeren die
verkregen zijn onder gebruikmaking van een katalysator volgens de uit-
vinding. Deze polymeren omvatten etheen, een of meer 1-alkenen met 3
tot 18 koolstofatomen in een hoeveelheid van 0 tot 15 mol-% betrokken
op het totale polymeer, en een of meer diënen met ten minste 7 kool-
35 stofatomen in een hoeveelheid van 0 tot 10 mol-% betrokken op het

totale polymeer. In het bijzonder hebben polymeren waarin de diënen ten minste twee niet-gekonjugeerde dubbele bindingen die onder invloed van overgangsmetaalkatalysatoren gepolymeriseerd kunnen worden, bevatten en waarin de hoeveelheid diënen niet hoger is dan 0,1 mol-%
5 betrokken op het totale polymeer, goede eigenschappen.

Polymeren volgens de uitvinding kunnen de gebruikelijke toeslagstoffen, zoals stabilisatiemiddelen, glijmiddelen, e.d. bevatten, en ook bijvoorbeeld vernetters en vulstoffen.

Polymeren verkregen met een katalysator volgens de uit-
10 vinding, beschikken over de gebruikelijke, in de markt gevraagde eigenschappen, zoals een voldoende hoog molekulgewicht (lage smeltindex) en een goede verwerkbaarheid. Er kunnen vlakfolies en blaasfolies uit vervaardigd worden met goede mechanische en optische eigenschappen en ook de rheologische en laseigenschappen voldoen aan de normale
15 vereisten. Ook zijn de polymeren geschikt voor vele andere gebruikelijke toepassingen, b.v. spuitgieten en rotatiegieten.

De polymerisatie kan volgens op zichzelf bekende wijze worden uitgevoerd, zowel batchgewijs als continu. In het algemeen voegt men de van te voren bereide katalysatorkomponenten in zodanige hoeveelheden toe dat de hoeveelheid titaan in het polymerisatiemedium 0,001 tot
20 4 mmol/l, bijvoorkeur 0,005 tot 0,5 mmol/l en meer in het bijzonder 0,01 tot 0,05 mmol/l bedraagt.

Als verdeelmiddel, zowel bij de bereiding van de katalysator als voor de uitvoering van de polymerisatie, kan men elke vloeistof
25 gebruiken die inert is ten opzichte van het katalysatorsysteem, bijvoorbeeld een of meer verzadigde, rechte of vertakte alifatische koolwaterstoffen, zoals butanen, pentanen, hexanen, heptanen, pentamethylheptaan of aardoliefracties, zoals lichte of gewone benzine, isopar, naphta, kerosine, gasolie. Aromatische koolwaterstoffen, bij-
30 voorbeeld benzeen of toluen zijn wel bruikbaar maar zowel vanwege de kostprijs als uit veiligheidsoverwegingen zal men dergelijke oplosmiddelen bij de produktie op technische schaal in het algemeen niet gebruiken. Bij voorkeur gebruikt men daarom bij polymerisaties op technische schaal de goedkope alifatische koolwaterstoffen respec-
35 tievelijk mengsels daarvan, zoals die door de petrochemische industrie

in de handel worden gebracht, als oplosmiddel. Voorbehandelingen van dergelijke oplosmiddelen, bijvoorbeeld droging of zuivering zijn vaak nodig. De gemiddelde vakman is daartoe zonder meer in staat. Ook cyclische koolwaterstoffen, zoals cyclohexaan zijn uiteraard te

5 gebruiken als oplosmiddel.

Bij voorkeur wordt de polymerisatie uitgevoerd bij temperaturen boven 180°C , vooral boven 200°C , en meer in het bijzonder bij temperaturen boven 220°C . De temperatuur zal uit praktische overwegingen in het algemeen niet hoger zijn dan 300°C .

10 De bij de polymerisatie verkregen polymeeroplossing kan men volgens op zichzelf bekend wijze opwerken, waarbij in het algemeen in enigerlei fase van de opwerking de katalysator wordt gedesactiveerd. De desaktivering kan volgens op zichzelf bekende wijze worden uitgevoerd. De katalysatoren volgens de onderhavige uitvinding zijn dermate
15 actief dat de hoeveelheid katalysator in het polymeer, met name het gehalte aan overgangsmetaal, zo laag is, dat verwijdering van katalysatorresten achterwege kan blijven. Uiteraard kan men indien dat noodzakelijk wordt geacht het polymeer aan een wasbehandeling onderwerpen om het restgehalte aan katalysatorbestanddelen nog verder te
20 verlagen.

De polymerisatie kan onder atmosferische druk, maar ook bij verhoogde druk tot omstreeks 1000 bar, of zelfs nog hogere druk discontinu of continu worden uitgevoerd. Door de polymerisatie onder druk uit te voeren kan men de opbrengst aan polymeer verder verhogen,
25 hetgeen mede kan bijdragen tot bereiding van een polymeer met zeer lage gehalten aan katalysatorresten. Bij voorkeur polymeriseert men onder drukken van 1-200 bar, en meer in het bijzonder van 10-100 bar.

Drukken boven 100 bar leiden al spoedig tot technologische bezwaren. Veel hogere drukken van 1000 bar en meer kunnen echter worden gebruikt als men de polymerisatie uitvoert in z.g. hoge druk reactoren.
30

Men kan bij de onderhavige werkwijze op zichzelf bekende modificaties toepassen. Zo kan men bijvoorbeeld het molecuulgewicht regelen door toevoeging van waterstof of andere daarvoor gebruikelijke
35 modificeermiddelen. Men kan de polymerisatie ook in meer hetzij

6600045

parallel, hetzij in serie geschakelde trappen uitvoeren, waarin men desgewenst verschillende katalysatorsamenstellingen, temperaturen, verblijftijden, drukken, waterstofconcentraties enz. toepast. Bijvoorbeeld kan men produkten bereiden met een brede molecuulgewichts-

- 5 verdeling door in de ene trap de omstandigheden, bijvoorbeeld druk, temperatuur en waterstofconcentratie zodanig te kiezen dat een polymeer met een hoog molecuulgewicht ontstaat, terwijl men de omstandigheden in een andere trap zo kiest dat een polymeer met een lager molecuulgewicht ontstaat.

- 10 De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van enige voorbeelden, zonder daartoe echter beperkt te zijn.

Lijst van gebruikte afkortingen:

- Acac = acetylacetaat
- Alox = methylaluminoxaan
- BF = benzofenon
- 5 - BzCl = benzylchloride
- DADHMS = diethylaluminiumdihydromethylsiloxide
- DADS = diethylaluminiumdimethylethylsiloxide
- DATFS = diethylaluminiumtrifenylsiloxide
- DEA = diethylamine
- 10 - DEAC = diethylaluminiumchloride
- DEAH = diethylaluminiumhydride
- DEALOX = diethylaluminiummethoxide
- DEZ = diethylzink
- DFDMS = difenyldimethoxysilaan
- 15 - DIBAH = diisobutylaluminiumhydride
- DIBBA = diisobutyl-1-buten-1-ylaluminium
- EB = ethylbenzoaat
- EN = ethyleendiamine
- IPA = isopropylalkohol
- 20 - IPCL = isopropylchloride
- IPRA = isoprenylaluminium
- MEAC = monoethylaluminiumdichloride
- MMAC = monomethylaluminiumdichloride
- MPT = methylparatoluaat
- 25 - PMHS = polymethylhydrosiloxaan
- SEAC = sesquiethylaluminiumchloride ($\text{ethyl}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$)
- SMAC = sesquimethylaluminiumchloride ($\text{methyl}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$)
- TBOT = tributoxyoleyltitanaat
- TBT = tetrabutoxytitaan
- 30 - TEA = triethylaluminium
- TEB = triethylboor
- TFS = trifenylsilanol
- TIBA = triisobutylaluminium
- TIBAO = tetraisobutylaluminoxaan
- 35 - TIPT = tetraisopropoxytitaan
- TMA = trimethylaluminium
- TOA = trioctylaluminium
- VB = vanadylbutoxide

0000045

Voorbeeld I

- Polymerisatie-experimenten zijn uitgevoerd bij 240°C in een 1 l gas-vloeistofreaktor met 500 ml gezuiverde en gedroogde pentamethyl-heptaan (PMH) als verdeelmiddel en etheen tot een reaktordruk van 17
- 5 bar. De bestanddelen van de katalysatorkomponenten werden gedurende 1 minuut afzonderlijk bij 25°C voorgemengd in PMH en vervolgens werden de katalysatorkomponenten apart de reaktor ingepompt (tenzij anders aangegeven). In tabel 1 wordt aangegeven in welke volgorde de bestand-
- 10 delen van de katalysatorkomponenten werden gemengd en in welke concentraties ze tijdens de polymerisatie aanwezig waren (mmol/l). De polymerisatietijd bedroeg 10 minuten. Het polymeer werd eventueel gestabiliseerd, gedroogd en gewogen. De opbrengst wordt uitgedrukt in g polymeer per mmol titaan + vanadium. De aktiviteit α van het katalysatorsysteem wordt uitgedrukt als g PE/mmol (Ti + V).10 min.
- 15 De smeltindex (M.I.) van het polymeer, uitgedrukt in dg/min, wordt bepaald volgens ASTM D 1238, cond. E.

Voorbeeld II

- De katalysatorbestanddelen werden gemengd als aangegeven in tabel 2. De katalysatorbereiding en de polymerisatie werden op
- 20 dezelfde wijze uitgevoerd als in Vb. I, echter bij een reaktordruk van 8 bar.

Noten in de tabellen:

- 1) komponent B werd eerst aan de reaktor toegevoegd, daarna komponent A.
- 25 2) komponent A en B werden gemengd voor toevoeging aan de reaktor.
- 3) Et staat voor ethyl.

000045

TABEL 1

Exp. nr.	KOMPONENT A	KOMPONENT B	α	M.I.
1	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	0,4 TEA	1162	7,1
2	0,5 SEAC/0,04 TBT/0,06 VCl ₃ -dekanol)	0,4 DEALOX	1335	8,8
3	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VCl ₃ -dekanol)	0,4 DEALOX	1351	8,0
4	0,6 DEAC/0,6 TFS/(0,04 TBT + 0,06 VCl ₃)	0,4 TEA	907	5,5
5	0,45 DEAC/ 0,45 TFS/(0,04 TBT + 0,06 VCl ₃)	0,55 DEAC	1088	8,6
6	0,5 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VCl ₃)	0,4 DADS	1253	8,4
7	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	0,3 DADS/0,1 TEB	1507	10,6
8	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	0,4 TEA/0,2 EB	1178	4,8
9	0,7 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VCl ₃)	0,4 DADS/0,2 dekanol	1596	12,7
10	0,8 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VCl ₃)	0,4 DADS/0,4 dekanol	1766	16,4
11	0,7 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VCl ₃)	0,4 DADS/0,4 IPA	1568	7,5
12	0,7 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VCl ₃)	0,4 DADS/0,4 PMHS	1686	9,8
13	0,7 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VCl ₃)	0,4 DADS/0,1 TEB/0,3 IPA	1573	8,8
14 ¹⁾	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	0,4 TEA/0,2 EB/0,2 BzCl	1068	5,2
15	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA	1107	4,9
16	0,6 SEAC/0,04 TBT-0,08 CrO ₃ /0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA	1045	4,0
17	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA	1100	4,5
18	0,3 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	850	7,6
19	0,6 SEAC/0,01 TBT/0,09 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	1147	7,0
20	0,6 SEAC/0,03 TBT/0,07 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	1204	9,0
21	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	1263	6,6
22	0,6 SEAC/0,05 TBT/0,05 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	919	7,0
23	0,6 SEAC/0,07 TBT/0,03 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	888	4,4
24	0,6 SEAC/0,09 TBT/0,01 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	570	-
25	0,6 SEAC/0,04 TBT-AlCl ₃ /0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	1182	5,4
26	0,6 SEAC/0,04 TIPT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	1294	7,5

Vervolg TABEL 1

Exp. nr.	KOMPONENT A	KOMPONENT B	α	M.I.
27	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DEALOX	1214	4,7
28	0,6 SEAC/0,04 TIPT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TIBAO	1223	6,8
29	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 Alox	1080	4,4
30	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TIBA	1175	4,7
31	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DIBAH	1100	5,6
32	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,1 SnCl ₄	0,4 DEALOX	1382	5,1
33	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 SiCl ₄	0,4 DADS	1391	8,6
34	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,06 SnCl ₄	0,4 DADS	1373	7,6
35	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,1 BCl ₃	0,4 DADS	1264	6,3
36	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BCl ₃	0,4 DADS	1286	5,9
37	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 IPCL	0,4 TEA	1116	5,3
38	0,6 SEAC/0,2 BzCl/0,04 TBT/0,06 VB	0,4 TEA	1181	5,0
39	0,6 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VOCL ₃)/0,1 BCl ₃	0,4 DADS	1300	8,8
40	0,6 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VOCL ₃)/0,2 SiCl ₄	0,4 DADS	1326	9,3
41	0,6 SEAC/0,04 TiCl ₄ /0,06 VOCL ₃ /0,2 BzCl	0,4 DADS	1030	4,1
42	0,5 SEAC/0,04 TBT/0,06 VCL ₃₋₃ dekanol/0,2 SiCl ₄	0,4 DEALOX	1393	9,2
432)	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	1301	12
442)	0,6 SEAC/0,04 TiCl ₄ /0,06 VOCL ₃ /0,2 BzCl	0,4 DADS	1004	7,1
45	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,2 TEA/0,2 Alox	1100	3,4
463)	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,2 TEA/0,2 Et ₂ ALNET ₂	990	2,6
47	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA/0,2 BF	1312	8,3
48	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA/0,2 EN	1134	3,4
49	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA/0,2 EB	1412	10,5
502)	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA/0,2 EB	1472	17
51	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 SiCl ₄	0,4 TEA/0,2 EB	1314	9,6
522)	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 SiCl ₄	0,4 TEA/0,2 EB	1398	12,3
53	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 IPCL	0,4 TEA/0,2 EB	1291	7,5
54	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA/0,2 DFDMS	1188	5,1
55	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA/0,4 dekanol	1296	7,3
56	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA/0,4 dekanol	1265	5,0

5

10

15

20

25

30

Vervolg TABEL 1

Exp. nr.	KOMPONENT A	KOMPONENT B	α	M.I.
57	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS/0,2 IPA	1516	12,1
58	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 SiCl ₄	0,4 DADS/0,2 IPA	1644	14,1
59	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 IPRA/0,2 dekanol	1008	1,9
60	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DIBAH/0,4 dekanol	1210	8,7
61	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DIBBA/0,2 dekanol	1208	6,3
62	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DIBBA/0,4 dekanol	1144	5,9
63	0,45 DEAC/(0,04 TBT + 0,06 VOCl ₃)/0,2 BzCl	0,45 DEAC/0,1 TEA/0,4 dekanol	1118	5,5
64	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,1 EB	0,4 TEA	886	1,9
65	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,1 BzCl/0,1 EB	0,4 TEA	1257	3,4
66	(1,0 DEAC + 0,2 EB)/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,2 DADS	966	3,4

TABEL 2

Exp. nr.	KOMPONENT A	KOMPONENT B	α	M.I.
1	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	0,4 TEA	583	1,6
2	0,6 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VOCL ₃)	0,4 TEA	594	1,45
3	0,6 SEAC/0,04 TiCl ₄ /0,06 VB	0,4 TEA	666	-
4	0,6 SEAC/(0,04 TiCl ₄ + 0,06 VOCL ₃)	0,4 TEA	507	1,3
5	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	0,4 DADS	574	0,8
6	0,6 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VOCL ₃)	0,4 DADS	722	1,2
7	0,5 SEAC/(0,04 TiCl ₄ + 0,06 VOCL ₃)	0,4 DADS	637	1,0
8	0,6 SEAC/0,04 TiCl ₄ /0,06 VB	0,4 TIBA	679	-
9	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	0,4 DEALOX	567	-
10	0,6 SEAC/0,04 TiCl ₄ /0,06 VB	0,4 DEALOX	600	0,9
11	0,6 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VOCL ₃)	0,4 DEALOX	660	-
12	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	0,4 TEA/0,4 ROH	673	1,1
13	0,6 SEAC/0,04 TiCl ₄ /0,06 VB	0,4 TEA/0,4 ROH	701	-
14	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA	623	-
15	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DEALOX	747	0,95
16	0,6 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VOCL ₃)/0,2 BzCl	0,4 DEALOX	748	1,1
17	0,6 SEAC/(0,04 TBT + 0,06 VOCL ₃)/0,2 BzCl	0,4 DADS	704	0,8
18	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA/0,4 ROH	682	1,2

5

10

15

Vergelijkend voorbeeld 1

De katalysator werd samengesteld zoals in tabel 3 aangegeven, en de polymerisatie werd uitgevoerd als in Vb. II.

TABEL 3

5	Exp.nr.	Komponent A	Komponent B	α	MI
	1	0,1 DEAC/(0,075 TiCl_4 + 0,025 VOCl_3)	0,28 TEA	374	0,46
	2	0,1 DEAC/(0,04 TiCl_4 + 0,06 VOCl_3)	0,28 TEA	347	0,72
	3	0,1 DEAC/(0,075 TBT + 0,025 VOCl_3)	0,28 TEA	4 50	-
	4	0,2 DEAC/(0,075 TBT + 0,025 VOCl_3)	0,28 TEA	152	-
10	5	0,1 DEAC/(0,04 TBT + 0,06 VOCl_3)	0,28 DADS	4 50	-
	6	0,2 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	4 50	-

Vergelijkend voorbeeld 2

Komponent A werd bereid door in een glazen vat onder stikstof in 10 ml PMH 9 mmol TiCl_4 en 9 mmol VB gedurende 2 uur te roeren bij 60°C. Vervolgens werd bij 20°C 27 mmol SEAC druppelsgewijs toegevoegd, en werd dit mengsel gedurende 3 uur bij 20°C geroerd. Het neerslag werd na dekanteren 6x gewassen met 40 ml PMH.

Van deze suspensie werd een zodanige hoeveelheid aan de reaktor toegevoegd, dat de totale concentratie overgangsmetalen ongeveer 0,1 mmol/l was. De polymerisatie werd verder uitgevoerd als in Vb. II. bij 200°C en bij 240°C.

De resultaten staan in tabel 4.

TABEL 4

Exp.nr.	Komponent B	Temperatuur	α	M.I.	
25	1	0,4 TEA	200°C	185	-
	2	0,4 TIBA	200°C	130	-
	3	0,4 TEA/ROH	200°C	160	-
	4	0,4 TIBA	240°C	4 50	-
	5	0,4 TEA/ROH	240°C	4 50	-

8600045

Vergelijkend voorbeeld 3

Komponent A werd bereid door 9 mmol TBT, 9 mmol VOCl_3 en 27 mmol SEAC te behandelen als in verg. vb. 2. Met 0,4 mmol DEALOX als komponent B en polymerisatieomstandigheden zoals in Vb. II was de katalysator niet actief.

Vergelijkend voorbeeld 4

Komponent A werd bereid door 4,5 mmol TiCl_4 , 4,5 mmol VB en 54 mmol SEAC te behandelen als in verg. vb. 2. De katalysator, met 0,4 mmol/l DEALOX als komponent B en polymerisatie-omstandigheden zoals in Vb. II, was niet actief.

Vergelijkend voorbeeld 5

Komponent A werd bereid door (2 mmol TBT + 3 mmol VB + 10 mmol BzCl) en 30 mmol SEAC te behandelen als in verg. vb. 2. Met 0,4 mmol/l TEA als komponent B en polymerisatie-omstandigheden zoals in Vb. II werd een aktiviteit bereikt van 341.

Vergelijkend voorbeeld 6

Komponent A werd bereid door bij 25°C aan 12 mmol SEAC een oplossing van 5 mmol TBT + 5 mmol VOCl_3 , die gedurende 4 dagen was verouderd, druppelsgewijs toe te voegen. De verkregen suspensie werd afgefiltreerd en de vaste stof gewassen en gedroogd. Daarna werd 2,73 g van de vaste stof toegevoegd aan 1,58 g TiCl_4 in 10 ml hexaan. Het neerslag dat na 3 uur reageren bij 25°C was ontstaan, werd gewonnen, gewassen, gedroogd en weer gesuspendeerd.

De polymerisatie werd verder uitgevoerd als in Vb. II met een zodanige hoeveelheid van de suspensie, dat de totale concentratie overgangsmetalen ongeveer 0,1 mmol/l bedroeg. Als komponent B werd 0,4 mmol/l TEA of 0,4 mmol/l DEALOX gebruikt. In geen van beide gevallen was de katalysator actief.

Vergelijkend voorbeeld 7

Komponent A werd bereid door een titaan- en een vanadium-verbinding zoals aangegeven in tabel 5, in PMH bij kamertemperatuur te

laten reageren met DEAC.

Na 40 s mengen bij kamertemperatuur werd het mengsel gedurende 1,5 min verhit tot 185°C en aan de reaktor toegevoegd. Daarna werd als kom-

5 ponent B TEA of DADS aan de reaktor gedoseerd zoals aangegeven in tabel 5. De polymerisatie werd verder uitgevoerd zoals in Vb. II.

TABEL 5

Exp.nr.	Komponent A	Komponent B	α	MI
1	0,1 DEAC/(0,075 TiCl ₄ + 0,025 VOCl ₃)	0,28 TEA	450	0,45
2	0,1 DEAC/(0,04 TiCl ₄ + 0,06 VOCl ₃)	0,28 TEA	448	0,60
10 3	0,1 DEAC/(0,04 TiCl ₄ + 0,06 VOCl ₃)	0,28 DADS	239	
4	0,1 DEAC/(0,075 TBT + 0,025 VOCl ₃)	0,28 TEA	€ 50	-
5	0,1 DEAC/(0,075 TBT + 0,025 VOCl ₃)	0,28 DADS	€ 50	-
6	0,1 DEAC/(0,075 TBT + 0,025 VB)	0,28 TEA	€ 50	-
7	0,1 DEAC/(0,075 TBT + 0,025 VB)	0,28 DADS	€ 50	-

15 Voorbeeld III

Komponent A werd bereid door de bestanddelen zoals aangegeven in tabel 6 met elkaar te mengen bij temperaturen zoals aangegeven in dezelfde tabel. Hiertoe werd de PMH waarin de bestanddelen gemengd werden, tevoren op de aangegeven temperatuur gebracht. Voor het
20 overige werd de werkwijze van Voorbeeld I gevolgd. Als komponent B werd 0,4 mmol/l DADS toegepast.

TABEL 6

Exp.nr	Komponent A	temperatuur (°C)	α
1	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	30	1284
25 2	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	40	1100
3	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	50	844
4	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	60	838
5	0,6 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB	70	735

Voorbeeld IV

Met katalysatorsystemen zoals aangegeven in tabel 7 zijn
etheen/octeen-copolymerisaties uitgevoerd zoals in Vb. I. Vóór het
etheen werd 1-octeen aan de reaktor gedoseerd zoals aangegeven in
5 tabel 7, uitgedrukt in ml. De dichtheid van het polymeer in kg/m^3 werd
bepaald volgens ASTM D 1505.

TABEL 7

Exp. nr.	gedoseerd octeen	KOMPONENT A	KOMPONENT B	α	d	M.I.
1	30	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 TEA	1051	941,2	5,7
2	35	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DEALOX	1189	935,8	5,0
3	30	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 SiCl ₄	0,4 TEA	1152	938,5	5,6
4	30	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 SiCl ₄	0,4 DEALOX	1239	935,2	6,8
5	75	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	1142	925,0	6,8
6	30	0,7 SEAC/0,025 TBT/0,075 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	1249	931,6	7,9
7	50	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 BzCl	0,4 DADS	1212	924,0	8,2
8	30	0,7 SEAC/0,04 TBT/0,06 VB/0,2 SiCl ₄	0,4 TEA/0,2 EB	1319	934,4	6,9

5

10

CONCLUSIES

1. Katalysatorsysteem, geschikt voor het (co)polymeriseren van etheen en eventueel ondergeschikte hoeveelheden 1-alkenen en/of diënen bij een temperatuur van ten minste 180°C , te bereiden door ten-
minste twee componenten A en B met elkaar te combineren, welke
5 componenten omvatten:
A: een of meer titaanverbindingen en een of meer vanadiumverbin-
dingen, gemengd met een of meer organoaluminium-verbindingen
in een zodanige hoeveelheid dat de atoomverhouding aluminium
tot de som van titaan en vanadium ten minste gelijk aan 3 is,
10 B: een of meer organoaluminiumverbindingen,
waarbij in een of beide der componenten A en B chloride aanwezig
is, en welke twee componenten apart of in combinatie rechtstreeks
aan het reaktievat worden toegevoegd in een zodanige hoeveelheid
dat de atoomverhouding van het chloor afkomstig uit de componenten
15 A en/of B tot de som van titaan en vanadium uit component A ten
minste gelijk aan 6 is.
2. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de
atoomverhouding aluminium uit component A tot de som van titaan en
vanadium ten minste gelijk aan 5 is.
20 3. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-2, met het kenmerk, dat de
atoomverhouding chloor tot de som van titaan en vanadium ten
minste gelijk aan 7,5 is.
4. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de
atoomverhouding aluminium uit component B tot de som van titaan en
vanadium ten minste gelijk is aan 3.
25 5. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de
atoomverhouding titaan tot vanadium kleiner dan of gelijk aan 1
is.

6. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de titaanverbinding behoort tot verbindingen met de algemene formule $Ti(OR^1)_{4-n}X^1_n$ en/of $Ti(OR^2)_{3-m}X^2_m$, waarin de symbolen R^1 en R^2 5 gelijk of verschillend zijn en koolwaterstofresten met 1-20 koolstofatomen voorstellen, X^1 en X^2 halogeenatomen, $0 < n < 4$ en $0 < m < 3$.
7. Katalysatorsysteem volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de titaanverbinding een titaanzuurester is.
- 10 8. Katalysatorsysteem volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de titaanverbinding tetrabutoxytitaan is.
9. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de vanadiumverbinding behoort tot de verbindingen met de algemene formule $VO(OR^3)_{3-p}X^3_p$, waarin R^3 een koolwaterstofrest met 1-20 15 koolstofatomen voorstelt, X^3 een halogeenatoom en $0 < p < 3$.
10. Katalysatorsysteem volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de vanadiumverbinding vanadylchloride en/of vanadylbutoxide is.
11. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de vanadiumverbinding behoort tot de verbindingen met de algemene 20 formule VX^4_3 of VX^4_4 , waarin X^4 een halogeenatoom voorstelt.
12. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-11, met het kenmerk, dat ten minste de helft van de aanwezige chlooratomen afkomstig is van komponent A.
13. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat 25 komponent A tevens een of meer chloriden omvat.
14. Katalysatorsysteem volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de chloriden alkyl-, acyl-, aryl-, en/of chloriden van elementen van de groepen 3a en 4a van het Periodiek Systeem zijn.
15. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-14, met het kenmerk, dat 30 de componenten A en/of B tevens een of meer elektronendonoren omvatten.
16. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-15, met het kenmerk, dat de organo-aluminiumverbinding van komponent A behoort tot de ver- 35 bindingen met de algemene formule: $R^4_qAl X_{3-q}$, waarin de symbolen R^4 gelijk of verschillend zijn en een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen, X een halogeenatoom voorstelt en $0 < q < 3$.

17. Katalysatorsysteem volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de organo-aluminiumverbinding van komponent A sesquiethylaluminiumchloride en/of diethylaluminiumchloride is.
18. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-17, met het kenmerk, dat
5 de organo-aluminiumverbinding van komponent B behoort tot de verbindingen met de algemene formule $R^5_s AlY_{3-s}$, waarin de symbolen R^5 gelijk of verschillend zijn en een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen, Y een waterstofatoom, een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen, een groep met de algemene formule $-NR^6$ (met R^6 een koolwaterstofrest met 1-10 koolstofatomen),
10 of een groep met de algemene formule $-OR^7$ (met R^7 een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen of een groep met de algemene formule $-Si(R^8)_3$, waarin de symbolen R^8 gelijk of verschillend zijn en een waterstofatoom en/of een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen) voorstelt, en $0 < s < 3$.
19. Katalysatorsysteem volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat de organo-aluminiumverbinding van komponent B ten minste een aluminium-zuurstof-binding bevat.
20. Katalysatorsysteem volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat de
20 organo-aluminiumverbinding van komponent B een dialkylaluminiumalkoxide is.
21. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-17, met het kenmerk, dat de organo-aluminiumverbinding van komponent B een alkylaluminoxaan is.
22. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-21, met het kenmerk, dat
25 komponent B naast de organoaluminiumverbinding nog een of meer andere metaalalkylen omvat.
23. Katalysatorsysteem, volgens conclusie 1-22, met het kenmerk, dat
30 van komponent A de titaanverbinding een titaanzuurester, de vanadiumverbinding een vanadylalkoxide en/of vanadylhalogenide, en de organoaluminiumverbinding een alkylaluminiumhalogenide is en dat de organoaluminiumverbinding van komponent B ten minste een aan een zuurstofatoom gebonden aluminiumatoom bevat, en dat er tevens een chloride aanwezig is dat voor of gelijktijdig met komponent A
35 aan het reaktievat wordt toegevoegd.

24. Katalysatorsysteem volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat van
komponent A de titaanzuurester tetrabutoxytitaan, het vanadyl-
alkoxide vanadylbutoxide, het vanadylhalogenide vanadylchloride,
het alkylaluminiumhalogenide diethylaluminiumchloride en/of
5 sesquiethylaluminiumchloride en van component B de organo-
aluminiumverbinding alkylaluminoxaan, dialkylaluminiumalkoxide
en/of een mengsel van een elektronendonor met een dialkylalumi-
niumalkoxyde en/of een alkylsiloxalaan is, en dat het chloride een
chloride van alkyl, acyl, aryl en/of elementen uit de groepen 3a
10 en 4a van het Periodiek Systeem is.
25. Polymeer, verkregen onder gebruikmaking van een katalysator
volgens conclusies 1-24.
26. Werkwijze voor de bereiding van een katalysator volgens conclusies
1-24, met het kenmerk, dat men de titaan- en vanadiumverbindingen
15 met de organo-aluminiumverbinding mengt bij een temperatuur bene-
den 125°C.
27. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat men de
titaan- en vanadiumverbindingen bij een temperatuur beneden 75°C
met de organo-aluminiumverbinding mengt.
- 20 28. Werkwijze voor het (co)polymeriseren van etheen en eventueel
ondergeschikte hoeveelheden 1-alkenen en/of diënen, met het ken-
merk, dat men onder gebruikmaking van een katalysator volgens
conclusies 1-24 polymeriseert bij een temperatuur boven 180 °C.
29. Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat men polymeri-
seert bij een temperatuur boven 200 °C.
- 25 30. Voorwerp, vervaardigd uit een polymeer volgens conclusie 25.