



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **178465**

(13) **B**

(51) Int Cl⁶ C 08 F 4/654, 10/00

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	901912	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	27.04.90	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	27.04.90	(30) Prioritet	28.04.89, IT, 20329/89
(41) Alm. tilgj.	29.10.90		
(44) Utlegningsdato	27.12.95		

(71) Patentsøker Himont Inc, P.O. Box 15439, Wilmington, DE 19850-5439, US
(72) Oppfinner Mario Sacchetti, Ferrara, IT
Gabriele Govoni, Ferrara, IT
Antonio Ciarrocchi, Ferrara, IT
(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Katalysatorkomponenter, katalysatorer og anvendelse av disse ved polymerisering av olefiner

(56) **Anførte publikasjoner** EP A1 0065700, SE B 446402

(57) **Sammendrag**

Katalysatorkomponent for polymerisering av olefiner, omfattende en titanforbindelse inneholdende minst én Ti-halogen-binding, båret på vannfritt magnesiumklorid, hvilken komponent foreligger i form av kulerunde partikler med en midlere diameter på mellom 10 og 50 µm. Katalysatorkomponenten har et overflateareal på mellom 20 og 250 m²/g, en porøsitet som er høyere enn 0,2 ml/g og et røntgenspektrum hvor a) refleksjoner ved 2θ = 35° og 2θ = 14,95° er tilstede, eller b) hvor refleksjonen ved 2θ = 35° er erstattet av en ring med en maksimal intensitet mellom vinkler 2θ på 33,5° og 35°, mens refleksjonen ved 2θ = 14,95° ikke er tilstede. Det beskrives også en katalysator for polymerisering av olefiner, fremstilt fra katalysatorkomponenten ved omsetning av denne med en Al-trialkylforbindelse, eventuelt under anvendelse av en elektrondonorforbindelse.

Denne oppfinnelse angår katalysatorkomponenter for polymerisering av olefiner, katalysatorer fremstilt fra disse og anvendelse av disse katalysatorer ved polymerisering av olefiner, som f.eks. etylen, propylen og blandinger derav.

5 Katalysatorer for polymerisering av olefiner, omfattende et titanhalogenid båret på vannfrie magnesiumhalogenider i aktiv form er beskrevet inngående i patentlitteraturen.

Patentlitteraturen er blitt omfattende siden bruken
10 av magnesiumhalogenider i aktiv form som bærere for Ziegler-Natta-katalysatorkomponenter ble beskrevet for første gang i US patentskrifter nr. 4 298 718 og 4 495 338.

De mest aktive former av magnesiumhalogenidene kjennetegnes ved røntgenspekteret, hvor den refleksjon med
15 maksimal intensitet som forekommer i spekteret for de ikke-aktive halogenider, ikke lenger er tilstede men er erstattet med en ring som har den maksimale intensitet forskjøvet mot lavere vinkler enn den ved hvilken refleksjonen med maksimal intensitet forekommer i det ikke-aktive halogenid.

20 I de mindre aktive former av magnesiumkloridet er refleksjonen med maksimal intensitet, som opptrer ved $2\theta = 35^\circ$, ikke lenger tilstede, men er erstattet med en ring med en maksimal intensitet mellom vinklene 2θ på $33,5^\circ$ og 35° . Derimot er det alltid tilstede en refleksjon ved $2\theta = 14,95^\circ$.

25 Industriell bruk av katalysatorer båret på magnesiumklorid gjorde det mulig å foreta betydelige forenklinger ved polyolefinproduksjonsprosessene. Spesielt har muligheten for å fremstille katalysatorer i form av kulerunde partikler gjort det mulig å fremstille polymerer som har samme
30 form som katalysatoren, tilfredsstillende morfologiske egenskaper (risledyktighet og romdensitet) og som ikke krever granulering, hvilket, som kjent, er kostbart med hensyn til energiforbruk.

Eksempler på katalysatorer med regulert partikkel-
35 størrelse er beskrevet i US patentskrift nr. 3 953 414.

Polymeren (polyetylen) som kan fåes ved bruk av disse katalysatorer, har gode morfologiske egenskaper. Katalysatorenes polymerproduktivitet er imidlertid ikke særlig høy (vanligvis på mellom 2000 og 15.000 g/g katalysator). Når polymer-

utbyttet øker til verdier over 20.000 g/g katalysator, blir de dannede polymerpartikler sprø og den tilsynelatende tetthet meget lav.

Katalysatorkomponentene som er beskrevet i det ovennevnte US patentskrift, fåes fra et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -addukt som er blitt overført til kulerunde partikler i et apparat av tørrkjølingstypen og deretter omsatt med TiCl_4 .

I US patentskrift nr. 4 399 054 beskrives katalysatorkomponenter for polymerisering av olefiner, som er i stand til å gi en polymer (polypropylen) med god risledyktighet og romdensitetsegenskaper. Katalysatorens polymerproduktivitet er ikke særlig høy (på mellom 3000 og 9000 g/g katalysator; polymerisasjon i heptan ved 70°C i fire timer med et partielt propylentrykk på 7 atm.

Katalysatorkomponentene fåes fra MgCl_2 -addukter med alkoholer, i form av kulerunde partikler som vanligvis inneholder 3 mol alkohol.

Før omsetningen med TiCl_4 senkes alkoholinholdet til 2,5-2 mol for å gjøre katalysatorene egnede for fremstilling av polymerer i ikke-sprø, kulerund form. Alkoholinholdet blir aldri senket til under 2 mol (dette reduserer katalysatorens aktivitet drastisk).

Hva magnesiumklorid angår, i det minste i de mindre aktive former (de hvor det i spekteret er tilstede to ringer med intensitetstopper som befinner seg henholdsvis i 2v-vinkelområdet fra $30,45^\circ$ til 31° og i 2v-vinkelområdet fra $33,5^\circ$ til 35°), er den refleksjon som i spekteret for det inaktive magnesiumklorid forekommer ved $2v = 14,95^\circ$ fortsatt tilstede.

Katalysatorkomponenter for polymerisasjon av $\text{CH}_2=\text{CHR}$ -olefiner, hvor R er hydrogen eller et alkyl- eller arylradikal med 1-8 carbonatomer, er nu blitt fremskaffet. Disse er vel-egnede for fremstilling av katalysatorer som er i stand til å danne polymerer i form av kulerunde partikler med optimale morfologiske egenskaper (risledyktighet og høy romdensitet). Dessuten oppviser katalysatorene en signifikant katalysatoraktivitet og stereospesifisitet.

Med foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det således en katalysatorkomponent for polymerisering av olefiner, omfattende en titanforbindelse inneholdende minst én Ti-halo-

gen-binding, og en elektrondonorforbindelse, båret på vannfritt magnesiumklorid hvor molforholdet mellom elektrondonorforbindelsen og magnesiumkloridet er fra 1:4 til 1:20, hvilken komponent foreligger i form av kulerunde partikler med en midlere diameter på mellom 10 og 350 μm og en porøsitet som er høyere enn 0,2 ml/g. Katalysatorkomponenten er kjennetegnet ved at den er fremstilt ved å omsette titanforbindelsen og elektrondonorforbindelsen med et alkoholaddukt som har formelen MgCl_2/ROH , hvor R er et alkyl-, cycloalkyl- eller alkylarylradikal med 1-12 carbonatomer, og at den inneholder fra 0,2 til 2 mol alkohol pr. mol MgCl_2 , har et overflateareal på mellom 20 og 250 m^2/g , en slik porevolumfordeling at minst 50% av porene har en radius større enn 10.000 Å, og et røntgenspektrum hvor a) refleksjoner ved 2θ på 35° og 2θ på $14,95^\circ$ er tilstede, eller b) hvor refleksjonen ved $2\theta = 35^\circ$ er erstattet av en ring med en maksimal intensitet mellom vinkler 2θ på $33,5^\circ$ og 35° , mens refleksjonen ved $2\theta = 14,95^\circ$ ikke er til stede.

Med foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det også en katalysator for polymerisering av olefiner, kjennetegnet ved at den omfatter produktet av en reaksjon mellom en katalysatorkomponent som definert over, og en Al-trialkylforbindelse.

Katalysatoren anvendes ved fremstilling av en olefinpolymer eller -kopolymer i form av kulerunde partikler med midlere diameter på mellom 50 og 5000 μm .

Med hensyn til definisjonen av røntgenspekteret for magnesiumklorid vises det til standarden ASTM D-3854. Registreringen av spekteret foretas under anvendelse av en kobberantikatode og $K\alpha$ -stråling.

Spekteret med kjennetegnet a) er særpreget for katalysatorkomponentene med overflateareal mindre enn 70-80 m^2/g og porøsitet høyere enn 0,4 ml/g. Spekteret med kjennetegnet b) er særpreget for komponenter med et overflateareal større enn 60 m^2/g og en porøsitet på mellom 0,25 og 0,4 ml/g.

Porevolumfordelingen er slik at mer enn 50% av porene har radius større enn 100 Å. I komponentene med areal mindre enn 100 m^2/g har mer enn 70% av porene en radius over 100 Å.

Som allerede angitt, gir katalysatorkomponentene ifølge oppfinnelsen katalysatorer som egner seg for fremstil-

ling av olefinpolymerer og -kopolymerer i form av runde partikler med verdifulle morfologiske egenskaper (høye verdier for romdensitet, risledyktighet og mekanisk motstandsdyktighet). Polymerpartiklenes midlere diameter er på mellom 50 og
5 5000 μm .

Spesielt er katalysatorer fremstilt fra komponenter med overflateareal mindre enn $100 \text{ m}^2/\text{g}$ og porøsitet høyere enn $0,4 \text{ ml/g}$ velegnede for fremstilling av etylenpolymerer (HDPE og LLDPE). Katalysatorene har meget høy aktivitet, og polymeren i form av kulerunde partikler som fåes, har attraktive morfologiske egenskaper (meget høy romdensitet, risledyktighet og mekanisk motstandsdyktighet).

Katalysatorene som fåes fra komponenter med overflateareal større enn $60\text{--}70 \text{ m}^2/\text{g}$ og porøsitet lavere enn
15 $0,4 \text{ ml/g}$ foretrekkes for anvendelse ved fremstilling av krystallinske propylenhomopolymerer og -kopolymerer, de såkalte slagfaste kopolymerer fremstilt ved sekvensiell polymerisering av 1) propylen og 2) etylen-propylen-blandinger.

De kan også med fordel anvendes for fremstilling av
20 etylen-propylen-gummier (EP-gummier) eller etylen-propylen-dien-gummier (EPDM-gummier) og propylenpolymermaterialer som inneholder disse gummier.

Det er overraskende at det med katalysatorene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles slike typer gummi i form av kulerunde partikler med gode risledyktighets- og romdensitetsegenskaper, fordi det hittil ikke har vært mulig å fremstille elastomere polymerer av den ovenfor angitte type i form av risledyktige granulære partikler, som følge av de uovervinnelige problemer med tilsmussing av reaktorene og/eller agglomerering
30 av partiklene.

Spesielt når det gjelder polypropylen, er det mulig ved hjelp av de stereospesifikke katalysatorer fremstilt fra komponenter med et overflateareal på rundt $60\text{--}70 \text{ m}^2/\text{g}$, en porøsitet lavere enn $0,4 \text{ ml/g}$ og et røntgenspektrum av type b) å
35 fremstille krystallinske propylenhomopolymerer og propylen-etylen-kopolymerer som inneholder mindre mengder etylen, og som kjennetegnes ved meget høye porøsitetsverdier som gjør dem meget attraktive for fremstilling av konsentratblandinger med pigmenter og/eller additiver.

Det er også overraskende at katalysatorene ifølge oppfinnelsen er høyaktive, til tross for at magnesiumkloridet som de inneholder, gir røntgenspektere som er karakteristiske for de lavaktive former av selve magnesiumkloridet.

Sluttelig er det overraskende og fullstendig uventet at magnesiumkloridet er tilstede i krystallinsk form med et røntgenspektrum som angitt under punkt b).

Fremstillingen av katalysatorkomponentene kan foretas på forskjellige måter. Den foretrukne metode består i å starte med magnesiumklorid-alkohol-addukter som inneholder et slikt antall mol alkohol at adduktet blir et fast stoff ved romtemperatur, men smelter ved temperaturer mellom 100 og 130°C.

Antall mol alkohol varierer med de forskjellige typer alkohol.

Alkoholene som egner seg, har formelen ROH, hvor R er et alkyl-, cycloalkyl- eller arylradikal med 1-12 carbonatomer. Det er også mulig å bruke blandinger av disse alkoholer.

Eksempler på alkoholer er methanol, ethanol, propanol, butanol, 2-etylhexanol og deres blandinger.

Med alkoholer som f.eks. ethanol, propanol og butanol er antallet mol ca. 3 pr. mol $MgCl_2$. Alkoholen og magnesiumkloridet blandes i en inert hydrocarbonvæske som ikke er blandbar med adduktet, og som er blitt bragt til adduktets smeltetemperatur. Blandingen omrøres kraftig f.eks. under anvendelse av et "Ultra Turrax T-45N" apparat som drives ved 2000-5000 o/min (Jonke & Kunkel K.G. IKG Werkel).

Den oppnådde emulsjon kjøles i løpet av meget kort tid. Dette avstedkommer størkning av adduktet i form av kulerunde partikler med de ønskede dimensjoner. Partiklene tørres og underkastes så en partiell dealkoholering ved at de oppvarmes til temperaturer som går fra 50 til 130°C.

Det partielt dealkoholerte addukt fåes i form av kulerunde partikler med en midlere diameter på mellom 50 og 350 μm , et overflateareal på mellom 10 og 50 m^2/g og en porøsitet på fra 0,6 til 2 ml/g (bestemt ved hjelp av en kvikksølvporøsitetmåler).

Jo høyere graden av dealkoholering er, jo høyere er porøsiteten. Porevolumfordelingen er slik at mer enn 50% av porene har en radius større enn 10.000 Å.

Dealkoholeringen utføres inntil alkoholinnholdet har nådd en verdi som ikke er høyere enn 2 mol pr. mol MgCl_2 , fortrinnsvis en verdi i området mellom 0,15 og 1,5 mol, spesielt mellom 0,3 og 1,5 mol.

5 Dersom dealkoholeringen tillates å pågå inntil det er oppnådd verdier lavere enn 0,2 mol alkohol pr. mol MgCl_2 , reduseres den katalytiske aktivitet i betydelig grad.

Det partielt dealkoholerte addukt blir så oppslemmet i kaldt TiCl_4 i en konsentrasjon på 40-50 g/l og deretter bragt
10 til en temperatur på 80-135°C og holdt ved denne temperatur i 0,5-2 timer. Overskuddet av TiCl_4 fraskilles varmt ved filtrering eller sedimentering.

Behandlingen med TiCl_4 gjentas én eller flere ganger dersom det ønskes at alkoholinnholdet skal være meget lavt
15 (vanligvis lavere enn 0,5 vekt%).

Under fremstillingen av en katalysatorkomponent som inneholder en elektrondonorforbindelse, settes den sistnevnte til det benyttede TiCl_4 i mengder svarende til molforhold med hensyn til MgCl_2 mellom 1:6 og 1:16.

20 Etter behandlingen med TiCl_4 blir det faste stoff vasket med et hydrocarbon, f.eks. hexan eller heptan, og deretter tørret.

I henhold til en annen metode blir det smeltede addukt - emulgert i et inert hydrocarbon - ført gjennom et rør
25 av avpasset lengde under turbulent bevegelse og deretter oppsamlet i et inert hydrocarbon som holdes ved lav temperatur. Denne metode er beskrevet i US patentskrift nr. 4 399 054. Også i dette tilfelle blir partiklene av adduktet underkastet partiell dealkoholering og omsetning med TiCl_4 .

30 Som en variant av de ovenfor beskrevne metoder kan titanforbindelsen, spesielt når den er et fast stoff ved romtemperatur, som f.eks. TiCl_3 , oppløses i det smeltede addukt som så dealkoholiseres som angitt ovenfor og omsettes med et halogeneringsmiddel som er i stand til å reagere med og skille
35 hydroxylgruppene, som f.eks. SiCl_4 .

I det som utgangsmateriale benyttede, smeltede addukt kan det foruten titanforbindelsen og eventuelt andre overgangsmetaller også være tilstede ko-bærere som f.eks. AlCl_3 , AlBr_3 og ZnCl_2 .

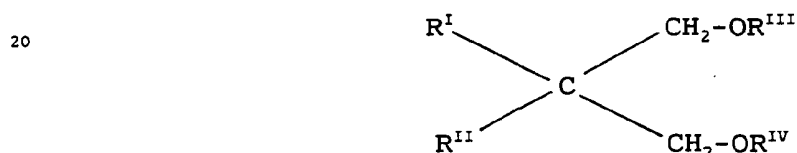
Titanforbindelsene som egner seg for fremstilling av katalysatorforbindelser, innbefatter foruten $TiCl_4$, $TiCl_3$ og lignende halogenider, også andre forbindelser med minst én Ti-halogen-binding, som f.eks. halogenalkoholater som triklor-
 5 fenoxytitan og triklorbutoxytitan.

Sluttelig kan titanforbindelsen anvendes i blandinger med andre overgangsmetallforbindelser, som f.eks. V-, Zr- og Hf-halogenider og -halogenalkoholater.

Som allerede angitt kan katalysatorkomponenten også
 10 inneholde en elektrondonorforbindelse (intern donor). Dette er nødvendig når katalysatorkomponenten skal anvendes ved stereoregulær polymerisering av olefiner som f.eks. propylen, 1-buten og 4-metyl-1-penten.

Elektrondonorforbindelsene kan velges blant forbindelser som ethere, estere, aminer og ketoner.
 15

Foretrukne forbindelser er alkylestere, cycloalkylforbindelser og arylforbindelser av polycarboxylsyrer som fthalsyre og maleinsyre, og ethere med formelen



hvor R^I og R^{II} , som kan være like eller ulike, er alkyl-, cycloalkyl- eller arylradikaler med 1-18 carbonatomer, og R^{III} og
 25 R^{IV} , som kan være like eller ulike, er alkylradikaler med 1-4 carbonatomer.

Estere av denne type er beskrevet i US patentsøknad nr. 359 234, inngitt 31. mai 1989.

Eksempler på slike forbindelser er n-butylfthalat,
 30 diisobutylfthalat, di-n-octylfthalat, 2-metyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan, 2-metyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan og 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan.

Den interne donor er vanligvis tilstede i mengder
 35 svarende til molforhold i forhold til Mg på 1:8-1:14. Uttrykt som Ti er titanforbindelsen tilstede i en mengde av mellom 0,5 og 10 vekt%.

Som ko-katalysatorer benyttes Al-alkylforbindelser

spesielt valgt blant Al-trialkylforbindelser, som f.eks. Al-trietyl, Al-triisobutyl og Al-tri-n-butyl.

Al/Ti-forholdet er høyere enn 1 og er vanligvis mellom 20 og 800.

5 Ved stereoregulær polymerisering av α -olefiner som propylen og 1-buten, anvendes foruten Al-alkylforbindelsen vanligvis også en elektrondonorforbindelse (ekstern donor). Denne forbindelse kan være den samme som eller forskjellig fra den elektrondonorforbindelse som er tilstede som intern donor.

10 Når den interne donor er en ester av en polycarboxylsyre, spesielt et fthalat, velges den eksterne donor fortrinnsvis blant siliciumforbindelsene med formelen $R_1R_2Si(OR)_2$, hvor R_1 og R_2 er alkyl-, cycloalkyl- eller arylradikaler med 1-18 carbonatomer og R er et alkylradikal med 1-4 carbonatomer. 15 Eksempler på disse silaner er metylcyclohexyldimethoxysilan, difenyldimethoxysilan og metyl-tert-butyldimethoxysilan.

1,3-diethere med den ovenfor angitte formel kan også med fordel anvendes.

20 Dersom den interne donor er en av disse diethere, er det ikke nødvendig å benytte noen ekstern donor, da katalysatorens stereospesifisitet er tilstrekkelig høy i seg selv.

Katalysatorer som inneholder en intern donor anvendes for fremstilling av LLDPE med begrenset molekylvektfordeling.

25 Som allerede angitt, anvendes katalysatorene for polymerisering av $CH_2=CHR$ -olefiner hvor R er hydrogen eller et alkyl- eller arylradikal med 1-8 carbonatomer, og blandinger av disse olefiner med eller uten et dien.

30 Polymeriseringen utføres i henhold til kjente metoder, idet det arbeides i væskefase, i nærvær eller fravær av et inert hydrocarbonfortynningsmiddel, eller i gassfase.

Det er også mulig å anvende blandede væske-gassprosesser hvor det i ett eller flere trinn utføres polymerisasjon i væskefase og i ett eller flere påfølgende trinn i gassfase.

35 Polymerisasjonstemperaturene er vanligvis mellom 20 og 150°C, fortrinnsvis mellom 60 og 90°C. Polymerisasjonen utføres ved atmosfæretrykk eller høyere trykk.

Dataene gitt i eksemplene og teksten for øvrig for de følgende egenskaper ble bestemt ved hjelp av de følgende metoder:

<u>Egenskap</u>	<u>Metode</u>
MIL smelteindeks	ASTM-D 1238
MIE smelteindeks	ASTM-D 1238
MIF smelteindeks	ASTM-D 1238
5	
Xylenoppløselig fraksjon	Se Bestemmelse foran eksemplene
Isotaktisitetsindeks (I.I.)	Vektprosent polymer uoppløselig i xylen ved 25°C. Den er praktisk talt lik den vektprosent polymer som er uoppløselig i kokende n-heptan).
10	
Overflateareal	B.E.T. (ved bruk av et apparat "Sorptomatic 1800" fra C. Erba).
15	
Porøsitet	Med mindre annet er angitt, er porøsiteten bestemt etter B.E.T.-metoden (se ovenfor). Den beregnes ut fra den integrerte porefordelingskurven som funksjon av porene selv.
20	
Porøsitet (kvikksølv)	Bestemmes ved neddykking av en kjent mengde av prøven i en kjent mengde kvikksølv inne i et dilatometer og gradvis hydraulisk økning av kvikksølvtrykket. Trykket som er nødvendig for innføring av kvikksølvet i porene, er en funksjon av porenes diameter. Målingen foretas ved hjelp av en porøsitetmåler "Porosimeter 2000 Series" (C. Erba). Den totale porøsitet beregnes ut fra minskningen av kvikksølvvolumet og verdiene av
25	
30	
35	

Romdensitet

Risledyktighet

de påtrykte trykk.

DIN-53194

Den tid det tar for 100 g polymer å strømme gjennom en trakt hvis utløpsåpning har en diameter på 1,25 cm, og hvis vegger skråner 20° i forhold til vertikallinjen.

ASTM-D 1921-63

Morfologi

Bestemmelse av prosentmengden som er oppløselig i xylen

2 g polymer oppløses i 250 ml xylen ved 135°C under omrøring. Etter 20 minutter tillates oppløsningen å avkjøles, fortsatt under omrøring, inntil temperaturen er 25°C.

Etter 30 minutter filtreres blandingen gjennom filterpapir. Oppløsningen inndampes i en nitrogenstrøm, og residuet tørres under vakuum ved 80°C inntil det er oppnådd konstant vekt.

Deretter beregnes prosentmengden polymer som er oppløselig i xylen ved romtemperatur.

Eksempler

Fremstilling av $MgCl_2$ -alkohol-addukter

$MgCl_2$ -alkohol-adduktene i kulerund partikkelform fremstilles etter metoden beskrevet i eksempel 2 i US patentskrift nr. 4 399 054, idet det benyttes en omdreiningshastighet på 3000 o/min istedenfor 10.000 min.

Adduktet ble partielt dealkoholert ved oppvarmning ved temperaturer økende fra 30°C til 180°C, idet det ble arbeidet i en nitrogenstrøm.

Fremstilling av den faste katalysatorkomponent

I en 1 liters kolbe utstyrt med en kondensator og en mekanisk rører ble det innført, under en nitrogenstrøm, 625 ml $TiCl_4$. Under omrøring og ved 0°C ble det tilsatt 25 g partielt dealkoholert addukt. Blandingen ble så oppvarmet til 100°C i løpet av én time. Da temperaturen nådde 40°C, ble diisobutyl-

fthalat (DIBF) tilsatt i en mengde svarende til en molforhold Mg/DIBF på 8.

Temperaturen ble holdt ved 100°C i to timer, hvorefter blandingen fikk stå og skille seg. Den varme væske ble
5 deretter avsuget. 550 ml TiCl_4 ble tilsatt og blandingen oppvarmet til 120°C i løpet av én time. Den fikk deretter stå og bunnfelles og væsken ble avsuget i varm tilstand. Det tilbakeblivende faste stoff ble vasket seks ganger med 200 ml's por
sjoner vannfritt hexan ved 60°C og tre ganger ved romtempera-
10 tur.

Det faste stoff ble så tørret under vakuum.

Polymerisering av propylen

I en 4 liters autoklav av rustfritt stål, som var
15 utstyrt med et røreverk og et termostatsystem, og som var blitt avgasset med nitrogen ved 70°C i én time og deretter med propylen, ble det innført ved 30°C og uten omrøring men under en svak propylenstrøm, et katalysatorsystem bestående av en suspensjon av den ovenfor beskrevne faste katalysatorkomponent
20 i 80 ml hexan, 0,76 g Al-trietyl og 8,1 mg difenyldimethoxysilan (DPMS). Oppslemmingen ble fremstilt umiddelbart før forsøket.

Autoklaven ble så lukket, og 1 Nl H_2 ble innført. Under omrøring ble 1,2 kg flytende propylen tilført, og tempe-
25 raturen ble bragt til 70°C i løpet av fem minutter, hvorefter denne temperatur ble holdt konstant i to timer.

Etter endt forsøk ble omrøringen stoppet og eventuelt uomsatt propylen fjernet. Så snart autoklaven var blitt avkjølt til romtemperatur ble polymeren tatt ut og deretter tør-
30 ret ved 70°C under en nitrogenstrøm i en ovn i tre timer, hvorefter den ble analysert.

Kopolymerisering av etylen med buten-1 (LLDPE)

Den ovenfor beskrevne autoklav ble avgasset med pro-
35 pan istedenfor med propylen. Katalysatorsystemet, bestående av 25 ml hexan, 1,05 g Al-triisobutyl og den ovennevnte katalysatorkomponent, ble innført i autoklaven ved romtemperatur under en svak propanstrøm. Trykket ble øket med 5,5 atm med H_2 og deretter med 2 atm med etylen, og etylenet ble forpolymerisert

inntil 15 g etylen var gått med (45°C).

Propanet og hydrogenet ble fjernet, og etter spyling med H₂ ble gassfasen dannet med 37,0 g etylen, 31,9 g buten-1 og 1,8 atm H₂ (totaltrykk 15 atm).

5 En blanding av etylen og buten-1 i vektforholdet 9:1 ble så tilført i to timer ved 70°C.

Deretter ble autoklaven avgasset og hurtig kjølt til romtemperatur.

Den utvundne kopolymer ble tørret ved 70°C i nitrogen
10 i fire timer i en ovn.

Polymerisering av etylen

En 2,5 liters autoklav av rustfritt stål, utstyrt med røreverk og termostatsystem, ble spylt som beskrevet ovenfor
15 for forsøket med propylen, men etylen ble benyttet istedenfor propylen.

Ved 45°C ble det i en H₂-strøm innført 900 ml av en oppløsning inneholdende 0,5 g/l Al-triisobutyl i vannfritt hexan og straks deretter katalysatorkomponenten oppslemmet i
20 100 ml av den ovennevnte oppløsning.

Temperaturen ble hurtig bragt til 70°C, og H₂ ble innført inntil trykket nådde opp i 3 atm. Det ble så innført etylen inntil et trykk på 10,5 atm. Disse betingelser ble opp-
rettholdt i tre timer under stadig etterfylling av det for-
25 brukte etylen. Ved slutten av polymerisasjonsreaksjonen ble autoklaven raskt luftet av og kjølt til romtemperatur.

Polymersuspensjonen ble filtrert, og det faste residuum ble tørret i nitrogen ved 60°C i åtte timer.

30 Eksempel 1

Et MgCl₂·3EtOH-addukt bestående av kulerunde partikler (fremstilt etter den beskrevne generelle metode) ble dealkoholert inntil det var oppnådd et molforhold EtOH/MgCl₂ på 1,7.

35 Det ble oppnådd et produkt med de følgende karakteristika:

porøsitet (kvikksølv) = 0,904 ml/g
overflateareal = 9,2 m²/g
romdensitet = 0,607 g/ml

Fra dette addukt ble det ved hjelp av den under den generelle metode beskrevne TiCl_4 -behandling oppnådd en fast katalysatorkomponent i form av kulerunde partikler med de følgende karakteristika:

- 5 $\text{Ti} = 2,5$ vekt%
- $\text{DIBF} = 8,2$ vekt%
- porøsitet = $0,405$ ml/g
- overflateareal = 249 m²/g
- romdensitet = $0,554$ g/ml
- 10 Røntgenspekteret for denne komponent hadde ingen refleksjoner ved $2\theta = 14,95^\circ$, men i stedet var det tilstede en ring med en maksimal intensitet $2\theta = 34,72^\circ$.

Denne katalysatorkomponent ble benyttet for polymerisering av propylen ved hjelp av den metode som er beskrevet i den generelle del. Ved bruk av $0,01$ g komponent ble det opp-

15 nådd 430 g polymer med de følgende karakteristika:

- xylenoppløselig fraksjon ved $25^\circ\text{C} = 2,4\%$
- MIL = $2,5$ g/10 min
- romdensitet = $0,48$ g/ml
- 20 morfologi = 100% kuleformede partikler med diameter mellom 1000 og 5000 μm
- risledyktighet = 10 s.

Eksempel 2

25 Ved partiell dealkoholering (i henhold til eksempel 1) av et $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ -addukt i form av kulerunde partikler fremstilt i henhold til metoden beskrevet i eksempel 1 ble det fremstilt et addukt med et molforhold $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2$ på $1,5$ og med de følgende karakteristika:

- 30 porøsitet (kvikksølv) = $0,946$ ml/g
- overflateareal = $9,1$ m²/g
- romdensitet = $0,564$ g/ml.

Fra dette addukt ble det ved hjelp av den ovenfor beskrevne TiCl_4 -behandling fremstilt en katalysatorkomponent i

35 form av kulerunde partikler med de følgende egenskaper:

- $\text{Ti} = 2,5$ vekt%
- $\text{DIBF} = 8,0$ vekt%
- porøsitet = $0,389$ ml/g
- overflateareal = 221 m²/g

romdensitet = 0,555 g/ml

Komponentens røntgenspektrum oppviste ingen refleksjoner ved $2\theta = 14,95^\circ$. Det var kun tilstede en ring med maksimal intensitet ved $2\theta = 2,5780^\circ$.

Denne katalysatorkomponent ble benyttet for polymerisering av propylen ved bruk av metoden ifølge eksempel 1.

Under anvendelse av 0,015 g katalysatorkomponent ble det oppnådd 378 g polypropylen med de følgende karakteristika:

fraksjon oppløselig i xylen ved 25°C = 2,6%

MIL = 2,8 g/10 min

romdensitet = 0,395 g/ml

morfologi = 100% kulerunde partikler med diameter

mellom 1000 og 5000 μm

risledyktighet = 12 s.

Eksempel 3

Ved partiell dealkoholering (i henhold til eksempel 1) av et $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ -addukt med kulerunde partikler fremstilt i henhold til metoden beskrevet i de foregående eksempler ble det oppnådd et addukt $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2 = 1$ med de følgende karakteristika:

porøsitet (kvikksølv) = 1,208 ml/g

overflateareal = 11,5 m^2/g

romdensitet = 0,535 g/ml.

Fra dette addukt ble det ved omsetning med TiCl_4 og ved bruk av prosedyrene beskrevet i de foregående eksempler fremstilt en katalysatorkomponent i form av kulerunde partikler, med de følgende karakteristika:

Ti = 2,2 vekt%

DIBF = 6,8 vekt%

porøsitet = 0,261 ml/g

overflateareal = 66,5 m^2/g

tilsynelatende tetthet = 0,440 g/ml

Katalysatorkomponentens røntgenspektrum oppviste en refleksjon ved $2\theta = 14,95^\circ$ og likeledes en refleksjon ved $2\theta = 35^\circ$.

Ved bruk av 0,023 g av katalysatorkomponenten ved polymerisering av propylen under betingelsene ifølge eksempel 1 ble det oppnådd 412 g polypropylen med de følgende karakte-

ristika:

fraksjon oppløselig i xylen ved romtemperatur = 3,0%

MIL = 3,2 g/10 min

romdensitet = 0,35 g/ml

5 morfologi = 100% kulerunde partikler med diameter på mellom 500 og 5000 μm

risledyktighet = 12 s.

Ved hjelp av den ovenfor beskrevne prosedyre for kopolymerisering av etylen med buten ble det ved bruk av 0,0238
10 g katalysatorkomponent oppnådd 240 g kopolymer med de følgende karakteristika:

bundet buten = 8,3 vekt%

fraksjon oppløselig i xylen ved romtemperatur = 12,2%

MIE = 12 g/10 min

15 MIF = 12 g/10 min

MIF/MIE = 30

morfologi = 100% kulerunde partikler med diameter på mellom 500 og 5000 μm .

20 Eksempel 4

Ved partiell dealkoholering (i henhold til eksempel 1) av et $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ -addukt i form av kulerunde partikler fremstilt i henhold til metoden beskrevet i de foregående eksempler ble det oppnådd et addukt $\text{EtOH/Mg} = 0,4$ med de føl-

25 gende karakteristika:

porøsitet (kvikksølv) = 1,604 ml/g

overflateareal = 36,3 m^2/g

tilsynelatende tetthet = 0,410 g/ml.

Ved behandling av denne bærer med TiCl_4 ved 135°C ,
30 ved bruk av en konsentrasjon på 50 g/l og tre 1-timers behandlinger, ble det oppnådd en katalysatorkomponent i form av kulerunde partikler som, etter fjerning av overskuddet av TiCl_4 , vasking og tørring, oppviste de følgende karakteristika:

Ti = 2,6 vekt%

35 porøsitet = 0,427 ml/g

overflateareal = 66,5 m^2/g

Denne komponents røntgenspektrum oppviste en refleksjon ved $2\theta = 14,95^\circ$ og en refleksjon ved $2\theta = 35^\circ$.

Ved bruk av 0,012 g av katalysatorkomponenten ved

polymerisering av etylen i henhold til metoden beskrevet i den generelle del ble det oppnådd 400 g polyetylen med de følgende karakteristika:

MIE = 0,144 g/10 min

MIF = 8,87 g/10 min

MIF/MIE = 6,1

morfologi = 100% kulerunde partikler med diameter på mellom 1000 og 5000 μm

risledyktighet = 12 s.

tilsynelatende tetthet = 0,38 g/ml

Eksempel 5

Ved partiell dealkoholering (som i eksempel 1) av et $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ -addukt i form av kulerunde partikler, fremstilt i henhold til metoden beskrevet i de foregående eksempler, ble det oppnådd et addukt med et molforhold $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2$ på 0,15 og med de følgende karakteristika:

porøsitet (kvikksølv) = 1,613 ml/g

overflateareal = 22,2 m^2/g

Røntgenspekteret for denne komponent oppviste en refleksjon ved $2\theta = 14,95^\circ$ og likeledes en refleksjon ved $2\theta = 35^\circ$.

Ved bruk av 0,03 g av denne komponent, og ved bruk av metoden beskrevet i eksempel 4, ble det oppnådd 380 g polyetylen med de følgende karakteristika:

MIE = 0,205 g/10 min

MIF = 16,42 g/10 min

MIF/MIE = 80,1

risledyktighet = 12 s.

romdensitet = 0,40 g/ml

Eksempel 6

Et $\text{MgCl}_2 \cdot 1\text{EtOH}$ -addukt ble fremstilt i henhold til metoden beskrevet i eksempel 3, idet det imidlertid også ble benyttet en mengde fortynningsvann på 2 vekt% i alkoholen som ble benyttet for fremstillingen av det som utgangsmateriale benyttede $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$.

Etter dealkoholeringen inneholdt adduktet 3 vekt% vann. Etter behandling av adduktet med TiCl_4 og DIBF som be-

skrevet i eksempel 1 ble det fra adduktet oppnådd en katalysatorkomponent i form av kulerunde partikler og med følgende sammensetning på vektbasis:

Ti = 2,35%

5 DIBF = 6,9%

Ved bruk av 0,025 g av denne komponent ved polymerisering av propylen i henhold til eksempel 1 ble det dannet 410 g polymer i partikkelform og med de følgende karakteristika:

fraksjon oppløselig i xylen ved 25°C = 3,1%

10 MIL = 3,0/10 min

tilsynelatende tetthet = 0,35 g/ml

morfologi = 100% av de kulerunde partikler hadde en diameter på mellom 100 og 5000 µm

risledyktighet = 13 s.

15

P a t e n t k r a v

1. Katalysatorkomponent for polymerisering av olefiner, 20 omfattende en titanforbindelse inneholdende minst én Ti-halogen-binding, og en elektrondonorforbindelse, båret på vannfritt magnesiumklorid, hvor molforholdet mellom elektrondonorforbindelsen og magnesiumkloridet er fra 1:4 til 1:20, hvilken komponent foreligger i form av kulerunde partikler med en midlere diameter på mellom 10 og 350 µm og en porøsitet som er 25 høyere enn 0,2 ml/g, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er fremstilt ved å omsette titanforbindelsen og elektrondonorforbindelsen med et alkoholaddukt som har formelen $MgCl_2/ROH$, hvor R er et alkyl-, 30 cycloalkyl- eller alkylarylradikal med 1-12 carbonatomer, og at den inneholder fra 0,2 til 2 mol alkohol pr. mol $MgCl_2$, har et overflateareal på mellom 20 og 250 m²/g, en slik porevolumfordeling at minst 50% av porene har en radius større enn 10.000 Å, og et røntgenspektrum hvor a) refleksjoner ved 2v på 35° og 2v på 14,95° er tilstede, eller b) hvor refleksjonen 35 ved 2v = 35° er erstattet av en ring med en maksimal intensitet mellom vinkler 2v på 33,5° og 35°, mens refleksjonen ved 2v = 14,95° ikke er til stede.

2. Komponent ifølge krav 1,
karakterisert ved at overflatearealet er
mindre enn 100 m²/g, at porøsiteten er høyere enn 0,44 ml/g, og
at den har et røntgenspektrum av typen a).

5

3. Komponent ifølge krav 1,
karakterisert ved at overflaten er større
enn 60 m², at porøsiteten er på mellom 0,2 og 0,4 ml/g, og at
den har et røntgenspektrum av typen b).

10

4. Komponent ifølge krav 1 - 3,
karakterisert ved at titanforbindelsen er
TiCl₄.

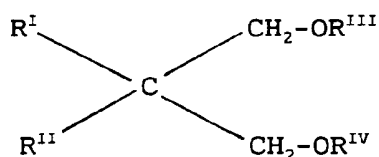
15

5. Komponent ifølge krav 1 - 4,
karakterisert ved at elektrondonorforbindel-
sen er valgt blant alkyl-, cycloalkyl- eller arylestere av
fthalsyre.

20

6. Komponent ifølge krav 1 - 4,
karakterisert ved at elektrondonorforbindel-
sene er valgt blant 1,3-diethere med formelen

25



30

hvor R^I og R^{II}, som kan være like eller ulike, er alkyl-, cyc-
loalkyl- eller arylradikaler med 1-18 carbonatomer, og R^{III} og
R^{IV}, som kan være like eller ulike, er alkylradikaler med 1-4
carbonatomer.

35

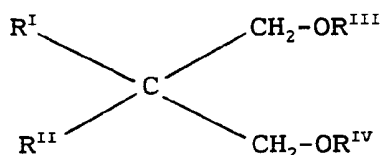
7. Komponent ifølge krav 1 - 6,
karakterisert ved at titanforbindelsen er
tilstede i en mengde av mellom 0,5 og 10 vekt%, uttrykt som
metallisk Ti.

8. Katalysator for polymerisering av olefiner, karakterisert ved at den omfatter produktet av en reaksjon mellom en katalysatorkomponent ifølge krav 1 og en Al-trialkylforbindelse.

9. Katalysator ifølge krav 8, karakterisert ved at det er blitt benyttet en elektrondonorforbindelse (ekstern donor) ved fremstillingen av katalysatoren.

10. Katalysator ifølge krav 9, karakterisert ved at katalysatorkomponenten som er fast, innbefatter en elektrondonor valgt blant alkyl-, cycloalkyl- og arylestere av fthalsyre, og at den eksterne donor er valgt blant siliciumforbindelser med formelen $R_1R_2Si(OR)_2$, hvor R_1 og R_2 er like eller ulike og er alkyl-, cycloalkyl- eller arylradikaler med 1-18 carbonatomer, og R er et alkylradikal med 1-4 carbonatomer.

11. Katalysator ifølge krav 9, karakterisert ved at den eksterne donor er valgt blant 1,3-diethere med formelen:



hvor R^I og R^{II} , som kan være like eller ulike, er alkyl-, cycloalkyl- eller arylradikaler med 1-18 carbonatomer, og R^{III} og R^{IV} , som kan være like eller ulike, er alkylradikaler med 1-4 carbonatomer.

12. Anvendelse av katalysatoren ifølge krav 8 ved fremstilling av en olefinpolymer eller -kopolymer i form av kulerunde partikler med midlere diameter på mellom 50 og 5000 μm .