



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 150721

**[C] (45) PATENT MEDDELT
5. DES. 1984**

(51) Int. Cl.³ C 08 F 10/00. 4/64

(21) Patentsøknad nr. 772287

(22) Inngitt . 28.06.77

(24) Løpedag . 28.06.77

(41) Alment tilgjengelig fra 30.12.77
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 27.08.84
(30) Prioritet begjært 29.06.76, Japan, nr 76085/76

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av en polymer eller kopolymer av et olefin inneholdende minst 3 karbonatomer.

(71)(73) Søker/Patenthaver **MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.,**
2-5, 3-chome, Kasumigaseki,
Chiyoda-ku, Tokyo,
Japan.

(72) Oppfinner SYUJI MINAMI,
Ohtake-shi, Hiroshima-ken,
NORIO KASHIWA,
Iwakuni-shi, Yamaguchi-ken,
Japan.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off. skrift nr 2504036 (C08F 10/06).

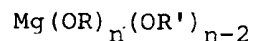
Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte av den art som er angitt i krav 1's ingress. Mere spesielt vedrører oppfinnelsen en forbedret fremgangsmåte for fremstilling av en høy-stereoregulær polymer eller kopolymer av et olefin inneholdende minst 3 karbonatomer under anvendelse av et katalysatorsystem omfattende en magnesiuminnholdende fast titanblanding fremstilt fra en spesiell alkoksy- og/eller aryloksy-inneholdende, halogenfri, organisk magnesiumforbindelse, med hvilken unngås de ulemper som normalt forårsakes av tilstedeværelse av fuktighet under lagring av råmaterialene for katalysatoren eller under katalysatorens fremstilling hvis halogeninnholdende magnesiumforbindelser anvendes, og som sikrer forbedret reproduserbarhet av katalysatorens virkning.

Mere spesielt vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte ved fremstilling av en polymer eller kopolymer av et olefin inneholdende minst 3 karbonatomer, ved at et slikt olefin polymeriseres eller kopolymeriseres med opptil 10 mol% etylen og/eller et diolefin i nærvær av en katalysator bestående av (A) en magnesiuminnholdende fast titanblanding avledet fra en magnesiumforbindelse, en elektrondonor og en titanhalogenforbindelse, og (B) en organometallforbindelse av et metall i gruppene I - III i det Periodiske System, idet den faste titanblanding (A) er et reaksjonsprodukt erholdt ved å kontakte magnesiumforbindelsen, elektrondonoren og titanhalogenforbindelsen, eventuelt at polymerisasjonen eller kopolymerisasjonen utføres i nærvær av en katalysator erholdt ved tilsetning av en ester av en organisk syre til komponentene (A) og (B), og er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del, nemlig at det som magnesiumforbindelse anvendes en

150721

2

halogenfri organisk magnesiumforbindelse med formelen



hvor R og R' er like eller forskjellige og hver betyr en alkylgruppe som kan være substituert, eller en arylgruppe som kan være substituert, og n er et tall fra 0 til 2,

og at det anvendes en titanblanding som har et halogen/titanmolforhold på minst 6, og anvendes et elektrondonor/titanmolforhold på minst 0,1.

Det er kjent mange tidligere forslag for polymerisering eller kopolymerisering av olefiner i nærvær av en katalysator bestående av (A) en magnesiuminnholdende fast titanholdig blanding og (B) en organometallisk forbindelse av et metall fra gruppene I - III i det Periodiske System. I mange av disse forslag anvendes en magnesiuminnholdende fast titanforbindelse erholdt ved kjemisk avsetning av titanforbindelsen på en halogenforbindelse av magnesium, såsom et magnesiumdihalogenid, magnesiumhydroksylorid eller magnesiumalkoksyhalogenid som en katalysatorkomponent [se f.eks. japansk utlegningsskrift nr. 16986/73 (DAS nr. 2 230 672), japansk utlegningsskrift nr. 126.590/75 (DAS nr. 2.504.036) og japansk utlegningsskrift nr. 28189/76].

Det er også kjent at halogenfrie magnesiumforbindelser kan omformes til egnete magnesiumholdige faste titanholdige blandinger ved å anvende egnete halogeneringsmidler eller halogenholdige titanforbindelser under katalysatorfremstillingsreaksjonen [se eksempelvis japansk patent nr. 34098/71 (DAS nr. 1.795.197), japansk patent nr. 34084/75 (DAS nr. 2.329.641) og japansk patent nr. 42137/72 (fransk patent nr. 2.027.788)].

Mange konvensjonelle katalysatorer inneholdende en magnesiumholdig fast titanforbindelse er beheftet med den ulempe at de kun viser liten aktivitet ved polymerisering av propylen og kopolymerisering av en monomer blanding inneholdende en vesentlig bestanddel av propylen, selvom de utviser en ganske god

polymeriseringsaktivitet ved polymerisasjon av etylen eller kopolymerisering av en monomer blanding inneholdende en vesentlig andel etylen, eller de kan ikke tilveiebringe polypropylen med en høy stereoregularitet. Således er disse katalysatorer ikke egnet når det ønskes meget stereoregulære polymerer eller kopolymerer, med gode utbytter, fra olefiner inneholdende minst 3 karbonatomer.

Generelt vil katalysatorer som er fremstilt under anvendelse av halogenforbindelser av magnesium lett påvirkes av fuktighet, og selv ved iakttagelse av alle mulige forholdsregler vil vanskeligheter kunne oppstå som følge av nærvær av fuktighet under deres lagring eller under fremstillingen av katalysatoren. Følgelig vil det foreligge en stor mulighet for variasjoner i katalysatorens egenskaper, og det er følgelig vanskelig å fremstille høy-stereoregulær polypropylen i høye utbytter og med god reproduserbarhet. På den annen side kan denne ulempe unngås med katalysatorer inneholdende halogenfrie magnesiumforbindelser, men fremdeles vil det være vanskelig å fremstille høy-stereoregulære polymerer eller kopolymerer, i gode utbytter, av olefiner inneholdende minst 3 karbonatomer.

Det er nå funnet at disse ulemper kan unngås fullstendig ved anvendelse av foreliggende fremgangsmåte.

Den magnesiuminneholdende, faste titanholdige katalysatorbestanddel som anvendes ved foreliggende oppfinnelse, er en fast titanholdig blanding som erholdes ved å bringe i kontakt (1) en halogenfri, organisk magnesiumforbindelse med formelen $Mg(OR)_n(OR')_{n-2}$ hvori R og R' er like eller forskjellige og hver betyr en alkylgruppe som kan være substituert eller en arylgruppe som kan være substituert, og n er et heltall fra 0 til 2, (2) en elektron-donor og (3) en titanhalogenforbindelse.

150721

4

Eksempler på foretrukne grupper av R og R' i den ovenfor nevnte formel som er alkoksy- og/eller aryloksyinneholdende halogenfrie organiske magnesiumforbindelser, er alkylgrupper inneholdende 1-16 karbonatomer som kan være substituert med en fenylgruppe, en fenylgruppe substituert med C₁ - C₅ alkyl, og fenyl substituert med C₁ - C₄ alkoksy, og fenyl eller naftyl som kan være substituert med alkylgrupper inneholdende 1 - 5 karbonatomer og alkoksygrupper inneholdende 1 - 4 karbonatomer.

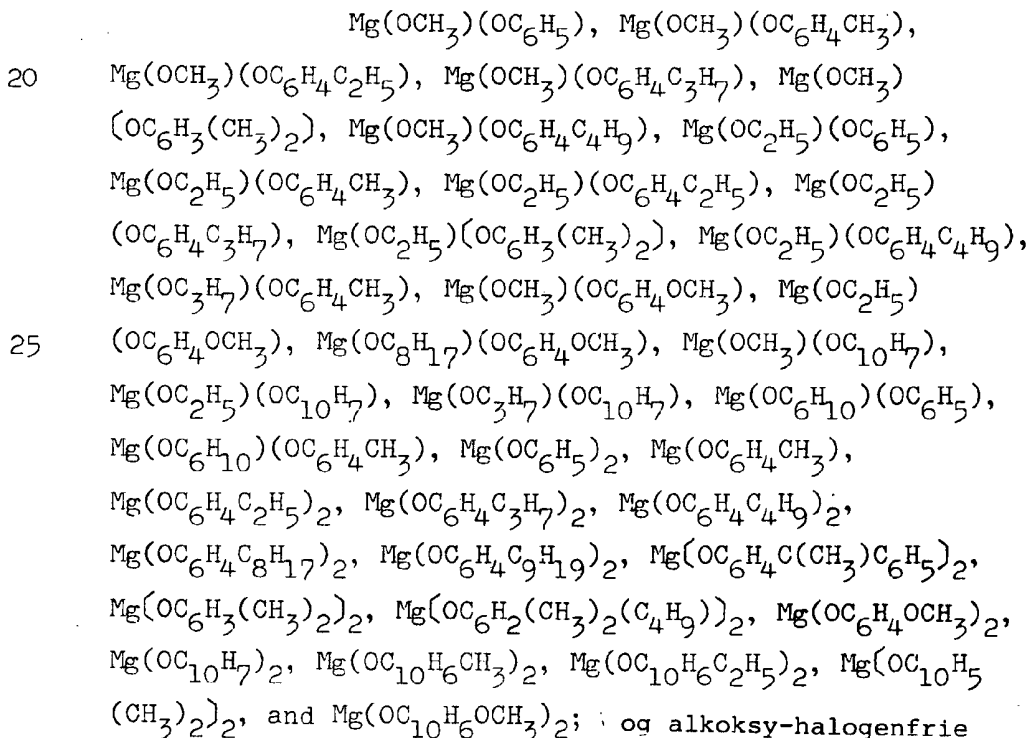
De organiske magnesiumforbindelser (1) kan være de av den ovenfornevnte formel, hvori gruppene OR og/eller OR' er delvis substituert med andre organiske grupper såsom en acyloksy- eller alkylgruppe. Det kan også inneholde andre elementer såsom aluminium, silicium, tinn eller germanium.

Den organiske magnesiumforbindelse (1) er en forbindelse erholdt ved å omsette metallisk magnesium eller en alkylmagnesium med en forbindelse inneholdende en hydroksylgruppe, såsom en alifatisk alkohol, en aromatisk alkohol, en fenol, eller en forbindelse inneholdende et annet metall, såsom aluminium, silicium, tinn eller germanium, eller blandinger av disse forbindelser.

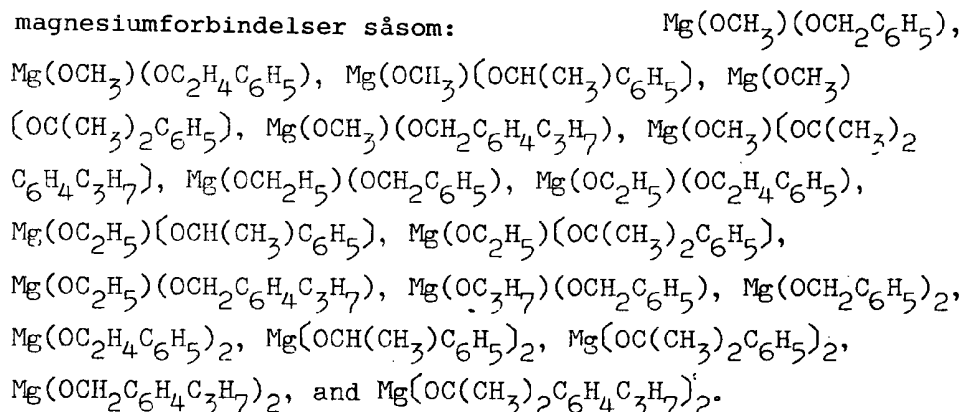
En forbindelse erholdt ved en utbyttereaksjon mellom magnesiumforbindelsen av den ovenfor viste formel og forbindelsen inneholdende en hydroksylgruppe kan også anvendes som den organiske magnesiumforbindelse (1).

Spesifikke eksempler på den halogenfrie magnesiumforbindelse (1) er angitt i det følgende:

Aryloksyinneholdende halogenfrie forbindelser såsom:



magnesiumforbindelser såsom:



Eksempler på elektrondonorer (2) som anvendes for å danne den faste titanholdige blanding (A) er estere, aminer, amider, ketoner, etere, nitroforbindelser og laktamer. Av disse elektrondonorer er estere foretrukne. Estere av organiske syrer, spesielt aromatiske karboksylsyreestere er mest foretrukket. Typiske eksempler på aminer er: N,N,N',N'-tetrametyletyldiamin og

isokinolin. Typiske eksempler på ketoner er aceton, 2,5-heksadion og acetofenon. Typiske eksempler på etere er veratrol og tetrahydrofurfurylmetyleter. Nitrobenzen er et typisk eksempel på en nitroforbindelse og ϵ -kaprolaktam er et typisk eksempel på et laktam.

Estere av organiske syrer som anvendes ved fremstilling av den faste titanholdige komponent som utgjør katalysatoren anvendt i henhold til oppfinnelsen er estere av alifatiske syrer (2-a), estere av alicykliske syrer (2-b) og estere av aromatiske syrer (2-c).

Eksempler på estere av alifatiske syrer (2-a) er estere dannet av karboksylsyrer eller deres halogen-substituerte forbindelser omfattende mettede og umettede alifatiske karboksylsyrer inneholdende 1-18 karbonatomer, fortrinnsvis 1 - 4 karbonatomer, og deres halogen-substitusjonsprodukter, og alkoholer eller fenoler omfattende mettede eller umettede alifatiske primære alkoholer inneholdende 1 - 18 karbonatomer, fortrinnsvis 1 - 4 karbonatomer, mettede eller umettede alicykliske alkoholer inneholdende 3 - 8 karbonatomer, fortrinnsvis 5 - 6 karbonatomer, fenoler inneholdende 6 - 10 karbonatomer, fortrinnsvis 6 - 8 karbonatomer, samt C_{1-4} mettede eller umettede alifatiske primære alkoholer bundet til et ringkarbonatom i en C_{3-10} alifatisk eller aromatisk ring, og laktoner inneholdende 3 - 10 karbonatomer.

Spesifikke eksempler på alifatiske estere (2-a) omfatter primære alkylestere av mettede fettsyrer, såsom metylformat, etylacetat, n-amylacetat, 2-etylheksylacetat, n-butylformat, etylbutyrat eller etylvalerat, alkenylestere av mettede fettsyrer, såsom vinylacetat og allylacetat; primære alkylestere av umettede fettsyrer, slik som metylakrylat, metylmetakrylat eller n-butylkrotonat, alkylestere av halogenerte alifatiske monokarboksylsyrer, såsom metylkloracetat eller etyldikloracetat, og laktoner såsom propiolakton, γ -butyrolakton eller δ -valerolakton.

Eksempler på alicykliske estere (2-b) er estere dannet av alicykliske karboksylsyrer inneholdende 6 - 12 karbonatomer, fortrinnsvis 6 - 8 karbonatomer, og mettede eller umettede alifatiske primære alkoholer inneholdende 1 - 8 karbonatomer, for-

trinnsvis 1 - 4 karbonatomer.

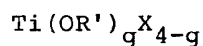
Spesifikke eksempler innbefatter metylcykloheksankarboksylat, etylcykloheksankarboksylat, metylmetylcykloheksankarboksylat, og etylmetylcykloheksankarboksylat.

Eksempler på de aromatiske estere (2-c) er estere dannet av aromatiske karboksylsyrer inneholdende 7 - 18 karbonatomer, fortrinnsvis 7 - 12 karbonatomer, og alkoholer eller fenoler omfattende mettede eller umettede alifatiske primære alkoholer, mettede eller umettede alicykliske alkoholer inneholdende 3 - 8 karbonatomer, fortrinnsvis 3 - 6 karbonatomer, fenoler inneholdende 6 - 10 karbonatomer, fortrinnsvis 6 - 8 karbonatomer og C₁₋₄ mettede eller umettede alifatiske primære alkoholer bundet til et ringkarbonatomer i en C₃₋₁₀ alifatisk eller aromatisk ring, og aromatiske laktoner inneholdende 8 - 12 karbonatomer.

Spesifikke eksempler på aromatiske estere (2-c) er metylbenzoat, etylbenzoat, propylbenzoat, butylbenzoat, oktylbenzoat, cykloheksylbenzoat, fenylbenzoat, benzylbenzoat, klorfenylbenzoat, metyltoluat, etyltoluat, propyltoluat, butyltoluat, amyltoluat, allyltoluat, metyletylbenzoat, etyletylbenzoat, etylxylenkarboksylat, metylanisat, etylanisat, propylanisat, butylanisat, metyletyloksybenzoat, etyletoksybenzoat, metylhydroksybenzoat, etylhydroksybenzoat, metylaminobenzoat, etylaminobenzoat, metylklorbenzoat, etylklorbenzoat, kumarin og ftalid.

Av de ovenfor eksemplifiserte aromatiske estere (2-c) er estere av benzosyre, alkyl- eller alkenylbenzosyre, og alkoksybenzosyrer foretrukne. Spesielt foretrukne er C₁₋₄ alkylestere, f. eks. metyl- eller etylestere av benzosyre, o- eller p-toluen-syre og p-anissyre.

Foretrukne titanhalogenforbindelser (3) som anvendes for å fremstille den faste titanholdige bestanddel av katalysatoren som anvendes ifølge oppfinnelsen er 4-verdige titanforbindelser med formelen



hvori R' er en alkylgruppe inneholdende 1-8 karbonatomer, X er et halogenatom såsom klor, brom eller jod, og g er et tall $0 \leq g < 4$, fortrinnsvis $0 \leq g \leq 3$, og mere foretrukket $0 \leq g \leq 2$.

Spesifikke eksempler på disse titanforbindelser er titantetrahalogenider såsom $TiCl_4$, $TiBr_4$ eller TiI_4 ; alkoksytitantrihalogenider såsom $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(O n-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ eller $Ti(O iso-C_4H_9)Br_3$, alkoksytitandihalogenider såsom $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O n-C_4H_9)_2Cl$ og $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$; trialkoksytitanmonohalogenider såsom $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(O n-C_4H_9)_3Cl$ og $Ti(OC_2H_5)_3Br$. Av de ovenfornevnte forbindelser er titantetrahalogenider spesielt foretrukne, og titantetraklorid er mest foretrukket. Titanforbindelsen kan også anvendes i form av et kompleks med den tidligere nevnte elektrondonor.

Den magnesiuminnholdende faste titanholdige blanding(A) som anvendes ved foreliggende oppfinnelse kan fremstilles ved å kontakte (1) den halogenfrie organiske magnesiumforbindelse med formelen $Mg(OR)_n(OR')_{n-2}$, (2) elektrondonoren, fortrinnsvis en ester av en organisk syre, og (3) titanforbindelsen. Rekkefølgen i henhold til hvilken bestanddelene (1), (2) og (3) bringes i kontakt er valgfri. Fortrinnsvis bringes imidlertid den halogenfrie organiske magnesiumforbindelse (1) først i kontakt med elektrondonoren (2), hvorefter det erholdte produkt bringes i kontakt med titanhalogenforbindelsen (3). Bestanddelene (1) og (2) bringes i kontakt fortrinnsvis ved mekanisk pulverisering.

"Mekanisk pulverisering" betyr i det etterfølgende en mekanisk pulveriseringsoperasjon, ved hvilken kraftig mekanisk pulverisering av den art som oppstår ved pulverisering i en kulemølle, vibrerende mølle eller støtmølle, anvendes når disse bestanddeler bringes i kontakt. En vanlig røreoperasjon for å sikre god kontakt faller ikke innen begrepet "mekanisk pulverisering".

Omsetningen av komponentene (1) og (2) ved mekanisk pulverisering utføres fortrinnsvis i fravær av oksygen og vann. Pulveriseringstiden kan være fra ca. 1 time til ca. 10 dager, og pulve-

riseringstemperaturen er romtemperatur eller nær ved romtemperatur, avkjøling eller oppvarming er ikke spesielt nødvendig. Denne operasjon fører til en breddeforøkning av halvtoppbredden for den mest intense diffraksjonslinje for magnesiumforbindelsen som anvendes som utgangsmateriale. Graden av breddeforøkning er f. eks. minst 1,05 ganger halvtoppbredden av magnesiumforbindelsen før pulverisering. Strukturen for det erholdte produkt er ikke kjent, men dets sammensetning forandrer seg ikke ved vasking med et inert fortynningsmiddel etc..

Ved denne omsetning anvendes elektrondonoren (2) i en mengde på fortrinnsvis 0,01 - 2 mol, mere foretrukket 0,05 - 1 mol, pr. mol magnesiumatom av den halogenfrie organiske magnesiumforbindelse (1).

Omsetningen av titanhalogenforbindelsen (3) med det faste produkt erholdt ved omsetningen av forbindelsen (1) med forbindelsen (2) kan utføres i nærvær eller fravær av et inert oppløsningsmiddel. Reaksjonsproduktet av (1) og (2) bringes fortrinnsvis i kontakt med forbindelsen (3) i flytende fase og fortrinnsvis i fravær av mekanisk pulverisering. For å bringe titanhalogenforbindelsen (3) i kontakt i flytende fase kan en flytende titanforbindelse, såsom titantetraklorid, anvendes alene, eller titanhalogenforbindelsen kan oppløses i et inert oppløsningsmiddel såsom heksan, heptan eller parafin før kontaktoperasjonen finner sted.

Det er ingen spesielle restriksjoner med hensyn til temperaturen under kontakten, men fortrinnsvis skjer dette ved 0 - 200°C i minst ca. 0,5 h. Etter omsetning vaskes det erholdte produkt fortrinnsvis med et inert oppløsningsmiddel, såsom et hydrokarbon (eksempelvis heksan, heptan eller parafin), hvoretter det kan anvendes for polymerisering.

I henhold til oppfinnelsen anvendes den faste titanholdige blanding (A) fremstilt som ovenfor beskrevet og som har et halogen/titanmolforhold på minst 6, fortrinnsvis 6 - 50, og et elektrondonor/titanmolforhold på minst 0,1, fortrinnsvis 0,1 - 1, som én bestanddel av katalysatoren. Vanligvis kan halogeninnholdet i den faste titanholdige blanding (A) tilskrives halogenet i

titanhalogenforbindelsen (3).

Vektforholdet for magnesium/titan/halogen/elektronendonoren i en typisk fast titanholdig blanding (A) er 1/0,05-0,5/1-5/0,1-1,5 selvom dette forhold kan variere i henhold til det tilstedeværende halogen eller den anvendte elektron donor.

Blandingens sammensetning undergår ingen vesentlig forandring ved vasking med heksan ved romtemperatur. Generelt har den titanholdige blanding (A) et overflateareal på minst $10 \text{ m}^2/\text{g}$, fortrinnsvis minst $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Katalysatoren som anvendes ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse er sammensatt av den magnesiuminnholdende, faste titanholdige blanding (A) og den organometalliske forbindelse (B) av et metall i gruppene I - III i det periodiske system. Forbindelsen (B) er en forbindelse som har en hydrokarbonkjede direkte knyttet til metallet. Fortrinnsvis er metallforbindelsen en organoaluminiumforbindelse.

Eksempler på organometallforbindelsen (B) er organoaluminiumforbindelser såsom alkylaluminiumforbindelser, alkenylaluminiumforbindelser, alkylaluminiumalkoxyder, alkylaluminiumhydrid og alkylaluminiumhalogenider; dialkylsink og dialkylmagnesium. Alkylgruppen kan være C_{1-13} alkylgrupper. Alkenylgruppene kan inneholde 2 - 13 karbonatomer, alkoxygruppene kan inneholde 1 - 13 karbonatomer. Spesifikke eksempler på de organometalliske forbindelser (B) omfatter trialkyl- eller trialkenylaluminium såsom $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ eller $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$; alkylaluminium hvori et antall av aluminiumatomene er bundet via et oksygen- eller nitrogenatom, såsom $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlOAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ eller $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al-N-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; dialkylaluminiumhydrid såsom $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ eller $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$; dialkylaluminiumhalogenider såsom $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$ eller $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$; og dialkylaluminiumalkoxyder eller -fenoksyder såsom $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ eller $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)$. Trialkylaluminium er mest foretrukket.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen polymeriseres eller kopolymeriseres minst ett olefin inneholdende 3 karbonatomer, eller et slikt olefin kopolymeriseres med opp til 10 mol% etylen og/eller et diolefin, i nærvær av en katalysator bestående av (A) den magnesiumholdige, faste titaninneholdende blanding og (B) den organometalliske forbindelse av et metall fra gruppene I - III i det Periodiske System.

Eksempler på olefiner inneholdende minst 3 karbonatomer er propylen, 1-buten og 4-metyl-1-penten. Eksempler på diolefinet er konjugerte diener såsom butadien og cyklopentadien og ikke-konjugerte diener såsom 1,4-heksadien, dicyklopentadien og etyliden-norbornen.

Polymerisasjonen kan utføres i væskefase eller i dampfase. Når den utføres i væskefase anvendes et inert oppløsningsmiddel såsom heksan, heptan eller parafin som reaksjonsmedium, men olefinet i seg selv kan også anvendes som reaksjonsmedium.

Når polymerisasjonen utføres i væskefase er det foretrukket å bibeholde en mengde av den faste katalysatorbestanddel (A) på 0,001 - 0,5 mmol beregnet som titanatom pr. liter av væskefasen, og mengden av den organometalliske forbindelse (B) ved 0,1 - 50 mmol beregnet som metallatom pr. liter væskefase.

Når polymeriseringen utføres i gassfasen anvendes den faste titanholdige katalysatorbestanddel (A) i en mengde på fortrinnsvis 0,001 - 1,0 mmol/l av gassfasen, mere foretrukket 0,01 - 0,5 mmol/l av gassfasen, regnet som titanatom. Den organometalliske forbindelse (B) anvendes fortrinnsvis i mengder på 0,01 - 50 mmol/l av gassfasen, regnet som titanatom.

Polymerisasjonen ifølge foreliggende fremgangsmåte kan utføres i nærvær av et molekylvektkontrollerende middel, såsom hydrogen. For justering av stereoregulariteten kan reaksjonen også utføres i samtidig nærvær av eksempelvis en eter, et etylenglykolderivat, en ester såsom en organisk karboksylsyreester, en oksygeninneholdende donor såsom en organisk syre, et amin, en svovelholdig organisk forbindelse eller et nitril. Anvendelse av oksygen-

holdige aromatiske forbindelser, spesielt aromatiske karboksylsyreestere, er foretrukket.

Slike aromatiske karboksylsyreestere kan være en av de som anvendes ved fremstilling av den magnesiuminnholdende faste titan-katalysatorbestanddel, fortrinnsvis bensozyreestere og benzosyreestere som er ring-substituerte med en elektron-donerende substituent. Eksempler på disse estere er benzosyreestere som kan være usubstituerte eller substituerte med en substituent såsom alkylgrupper inneholdende 1 - 4 karbonatomer, en alkoksygruppe inneholdende 1 - 4 karbonatomer, en hydroksylgruppe og en aminogruppe, som er utvalgt fra C_{1-18} mettede eller umettede alifatiske primære alkoholestere, C_{3-8} mettede eller umettede alicykliske alkoholestere, og C_{6-10} fenolestere. Disse innbefatter benzosyreestere, toluensyreestere, anissyreestere, ftalisyrediester, tereftalsyrediester, hydroksybenzosyreestere og aminobenzosyreestere. Foretrukne estere er C_{1-4} alkylestere av p-toluensyre såsom metyl-p-toluat og etyl-p-toluat.

Disse aromatiske karboksylsyreestere kan anvendes i form av et addisjonsreaksjonsprodukt med den organometalliske forbindelse (B).

Mengden av forbindelsen som anvendes for justering av stereoregulariteten er 0,001 - 10 mol, fortrinnsvis 0,01 - 2 mol, og mere foretrukket 0,1 - 1 mol, pr. mol av den organometalliske forbindelse (B).

Polymerisasjonstemperaturen er fortrinnsvis 20 - 200°C, mere foretrukket 50 - 180°C. Polymerisasjonstrykket er fortrinnsvis fra atmosfæretrykk til ca. 50 kp/cm², og mere foretrukket ca. 2 - 20 kp/cm².

Polymerisasjonen kan utføres ved en satsvis metode, en halv-kontinuerlig metode eller en kontinuerlig metode. Det er også mulig å utføre den i to eller flere trinn under forskjellige betingelser.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen i detalj.

EKSEMPEL 1.

En rundbunnet flaske ble tilført 0,3 mol kommersielt tilgjengelig $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$, og 0,6 mol fenol fortynnet med 200 ml heksan. Under omrøring ble temperaturen hevet og flyktige bestanddeler fradestillert og det ble erholdt $\text{Mg}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. Halvtoppbredden for diffraksjonslinjen som viste den maksimale intensitet i dets røntgen-spektrum var $0,49^\circ$.

Under en nitrogenatmosfære ble 0,2 mol $\text{Mg}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ og 0,033 mol etylbenzoat som en elektrondonor, innført i en rustfri stålkule-møllesylinder med et volum på 800 ml og en indre diameter på 100 mm og som inneholdt 100 kuler av rustfritt stål (SUS 32), hver med en diameter på 15 mm, og komponentene ble kontaktet deri i 100 timer ved 125 omdr./min til å gi den halogenfrie organiske magnesiumforbindelse. Halvtoppbredden for diffraksjonslinjen som viste en maksimal intensitet i røntgen-spektret for det erholdte faste produkt var $5,83^\circ$.

Det således erholdte faste produkt ble suspendert i 200 ml titantetraklorid og omsatt i 2 timer under omrøring ved 80°C . Etter omsetningen ble den faste del oppsamlet ved filtrering, vasket omhyggelig med heksan og det ble erholdt en titanholdig, fast titanblanding som inneholdt 3,5 vekt% titan, 54 vekt% klor, 18,0 vekt% magnesium og 11,1 vekt% etylbenzoat.

I en 2-liters autoklav ble innført 750 ml heksan som var fullstendig befridd for oksygen og fuktighet. Propylen ble innført i autoklaven og under en atmosfære av propylen ved 40°C ble innført 5,0 mmol trietylauminium og 1,59 mmol metyl-p-toluat. 5 minutter senere ble 0,03 mmol, regnet som titanatom, av den titanholdige faste katalysatorblanding innført i autoklaven. Systemet ble oppvarmet til 60°C og det totale trykk i autoklaven ble hevet til $7,0 \text{ kp/cm}^2$ ved innføring av propylen. Deretter ble 350 ml hydrogen innført og propylenet ble polymerisert i 4 timer. Etter polymerisasjonen ble faststoffet fraskilt ved filtrering og det ble erholdt 244 g polypropylen som et hvitt pulver. Polymeren hadde en ekstraksjonsrest (kokende n-heptan) på

150721

14

96,2%, en volumvekt på 0,36 og en smelteindeks på 4,9. Konsentrasjon av væskedelen ga 12,1 g av en polymer oppløselig i oppløsningsmidlet.

EKSEMPLENE 2 - 7

En titankatalysatorbestanddel ble fremstilt på samme måte som beskrevet i eksempel 1, bortsett fra at det i stedet for $Mg(OC_6H_5)_2$ ble anvendt de organiske magnesiumforbindelser som er vist i tabell 1. Under anvendelse av den erholdte titankatalysatorkomponent ble propylen polymerisert på samme måte som angitt i eksempel 1. Resultatene er vist i tabell 1.

Tabell 1

Eks. nr.	Halogenfri, organisk magnesiumforbindelse	Titankatalysator-komponent (vekt%)			Polymerisasjonsresultater					
		Ti	Cl	Mg	Fast pulver (g)	Ekstraksjonsrest (kokende n-heptan) (%)	Oppløselig polymer (g)	Smelteindeks	Volumvekt (g/ml)	
										Ester
2	$\text{Mg}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	4.7	56	18.0	11.3	197	95.4	9.6	6.7	0.33
3	$\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	5.4	52	17.5	10.3	252	95.3	11.0	3.8	0.36
4	$\text{Mg}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{CH}_3)_2$	4.0	56	17.5	12.0	223	94.3	8.8	4.7	0.35
5	$\text{Mg}(\text{O}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	3.9	56	18.0	11.7	235	95.0	7.8	3.3	0.36
6	$\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	4.2	56	18.0	9.8	218	95.5	6.7	3.5	0.33
7	$\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	3.2	61	18.0	9.1	140	94.2	6.0	6.5	0.36

Sammenligningseksempel 1

20 g Mg-(OC₆H₄-CH₃)₂ ble direkte suspendert i 200 ml TiCl₄ uten forbehandling med en elektrondonor, og reaktantene ble omsatt ved 80°C i 2 timer. Etter omsetningen ble den faste del oppsamlet ved filtrering, vasket med heksan og tørket. Den erholdte titanholdige, faste katalysatorkomponent inneholdt 4,0 vekt% titan, 59 vekt% klor og 18,0 vekt% magnesium.

Under anvendelse av den erholdte titankatalysatorkomponent ble propylen polymerisert under de samme betingelser som angitt i eksempel 1. Kun 15,8 g polypropylen ble erholdt som et hvitt pulver og 1,7 g av en polymer oppløselig i oppløsningsmidlet ble erholdt. Den pulverformige polymer hadde en ekstraksjonsrest (kokende n-heptan) på 90,8 %.

EKSEMPLENE 8 - 11

Propylen ble polymerisert på samme måte som angitt i eksempel 1, bortsett fra at titankatalysatorbestanddelen fremstilt ifølge eksempel 2 ble anvendt, og polymerisasjonen ble utført i nærvær av de karboksylsyreestere som er indikert i tabell 2, hvori også resultatene er vist.

Tabell 2

Eks. nr.	Esterer av organiske syrer anvendt under polymerisasjonen	Polymerisasjonsresultater				
		Fast pulver (g)	Ekstraksjonsrest (kokende-n-heptan) (%)	Oppløselig polymer (%)	Smelteindeks	Volumvekt (g/ml)
8	Methyl p-hydroxybenzoate	233	94.3	7.3	7.5	0.33
9	Ethyl p-anisate	253	96.8	13.2	6.2	0.32
10	Methyl p-aminobenzoate	212	95.2	8.3	6.8	0.35
11	Diethyl terephthalate	195	95.0	6.1	7.0	0.33

150721

18

EKSEMPLENE 12 - 20

En titaninneholdende katalysatorkomponent ble fremstilt på samme måte som angitt i eksempel 1, bortsett fra at 0,2 mol $\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)$ og hver av de elektrondonorer som er vist i tabell 3 ble anvendt. Under anvendelse av den erholdte titanholdige katalysatorkomponent ble propylen polymerisert under de samme betingelser som vist i eksempel 1. Resultatene er vist i tabell 3.

Tabell 3

Eks. nr.	Elektronondonor		Titankatalysator-komponent (vekt%)		Polymerisasjonsresultater					
			Menge (mol)	Ti		Fast pulver (g)	Ekstraksjonsrest (okende n-heptan) (%)	Oppløselig polymerdeks (g)	Smelteindeks	Volumvekt (g/ml)
				Cl	Mg					
12	Methyl p-toluate	0.033	3.9	53	16.5	235	95.4	8.7	7.2	0.35
13	Methyl anisate	"	4.2	52	17.0	217	95.5	9.3	6.5	0.34
14	Ethyl o-toluate	"	4.0	52	17.5	253	95.4	8.6	6.6	0.34
15	Isobutyl benzoate	"	3.8	53	17.0	228	96.0	10.1	5.5	0.33
16	Ethyl cyclohexane carboxylate	0.03	2.8	58	19.0	215	94.8	5.3	6.7	0.32
17	Ethyl benzoate	0.02								
18	n-Butyl ether	0.01	3.0	58	19.3	193	95.0	4.8	4.2	0.33
19	Propyl benzoate	0.033	3.2	60	21.0	221	95.2	6.2	5.9	0.33
	N,N',N'-Tetramethyl-ethylene diamine	0.01								
	Ethyl benzoate	0.02	3.0	60	22.0	277	94.9	8.9	3.8	0.32
20	Benzaldehyde	0.01								
	Ethyl benzoate	0.02	2.7	62	21.0	203	95.3	7.4	5.8	0.34

EKSEMPEL 21

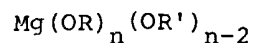
I en 2-liters autoklav ble det innført 750 ml heksan som var befridd for oksygen og fuktighet. Under en atmosfære av propylen ved 40°C ble det innført 5,0 mmol triisobutylaluminium og 1,67 mmol metyl-p-toluat. 5 minutter senere ble 0,03 mmol, regnet som titanatom, av den titanholdige faste katalysator-komponent beholdt som angitt i eksempel 1 matet til autoklaven. Umiddelbart deretter ble 100 ml hydrogen innført, og systemet ble holdt ved et propylen-trykk på 1,5 kp/cm² i 5 minutter. Systemet ble oppvarmet til 60°C og trykket hevet til 2,5 kp/cm² med en propylen/etylen-gassblanding (molforhold 96/4). Propylen ble kopolymerisert med etylen i 3 timer. Filtrering av de faste bestanddeler etter polymeriseringen ga 237 g propylen/etylenkopolymer. Kopolymerens etyleninnhold ble bestemt til 4,1 mol%. Kopolymeren hadde en volumvekt på 0,29 og en smelteindeks på 0,86.

EKSEMPEL 22

I en glassampulle ble det innført 0,03 mmol, regnet som titanatom, av den titaninnholdende faste katalysator-komponent beholdt i henhold til eksempel 1, hvorefter ampullen ble innført i en 2-l autoklav. Ampullen ble anordnet slik at den ville brytes når omrøringen av polymerisasjonssystemet begynte. Autoklaven ble deretter spylt med nitrogen og 50 ml heksan, 3 mmol trietylaluminium og 1 mmol metyl-p-toluat ble innført. Deretter ble 400 g buten-1 innført. Polymerisasjonssystemet ble oppvarmet til 40°C, hvorefter omrøringen ble startet og glassampullen ble brutt og polymerisasjonen begynte. Trykket i polymerisasjonssystemet på dette tidspunkt var 2 - 3 kp/cm². 30 minutter senere ble trykket avlastet for å avslutte polymerisasjonen. Det ble beholdt 215 g hvitt pulverformig polybuten, som hadde en ekstraksjonsrest (kokende dietyleter) på 92,1%.

P a t e n t k r a v

- 5 1. Fremgangsmåte ved fremstilling av en polymer eller
 kopolymer av et olefin inneholdende minst 3 karbonatomer, ved
 at et slikt olefin polymeriseres eller kopolymeriseres med opp-
 til 10 mol% etylen og/eller et diolefin i nærvær av en kataly-
 sator bestående av (A) en magnesiuminneholdende fast titan-
 10 blanding avledet fra en magnesiumforbindelse, en elektrondon-
 or og en titanhalogenforbindelse, og (B) en organometallfor-
 bindelse av et metall i gruppene I - III i det Periodiske
 System, idet den faste titanblanding (A) er et reaksjonsprodukt
 15 erholdt ved å kontakte magnesiumforbindelsen, elektrondonoren
 og titanhalogenforbindelsen, eventuelt at polymerisasjonen
 eller kopolymerisasjonen utføres i nærvær av en katalysator
 erholdt ved tilsetning av en ester av en organisk syre til
 komponentene (A) og (B), k a r a k t e r i s e r t v e d
 at det som magnesiumforbindelse anvendes en halogenfri organisk
 20 magnesiumforbindelse med formelen



- 25 hvor R og R' er like eller forskjellige og hver betyr
 en alkylgruppe som kan være substituert, eller en aryl-
 gruppe som kan være substituert, og n er et tall fra 0
 til 2,

- 30 og at det anvendes en titanblanding som har et halogen/titannølforhold på
 minst 6, og anvendes et elektrondonor/titannølforhold på minst 0,1.

- 35 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d
 at det anvendes en forbindelse hvori R og R'
 i den halogenfrie organiske magnesiumforbindelse (1) betyr en
 alkylgruppe inneholdende 1 - 16 karbonatomer, og som kan være
 substituert med fenyl, fenyl substituert med C₁₋₅ alkyl, og
 fenyl substituert med C₁₋₄ alkoksy, eller en fenyl- eller naf-
 tylgruppe som kan være substituert med C₁₋₅ alkyl eller C₁₋₄
 alkoksy.