



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **148422 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 4726/80

(51) Int.Cl.4: **C 08 F 10/00**
C 08 F 4/64

(22) Indleveringsdag: 07 nov 1980

(24) Løbedag: 22 mar 1972

(41) Alm. tilgængelig: 07 nov 1980

(44) Fremlagt: 01 jul 1985

(86) International ansøgning nr.: –

(62) Stamansøgning nr.: 1359/72

(30) Prioritet: 23 mar 1971 LU 62841 17 aug 1971 LU 63732 08 okt 1971 LU 64034

(71) Ansøger: *SOLVAY & CIE SOCIETE ANONYME; Bruxelles, BE.

(72) Opfinder: Jean Pierre *Hermans; BE, Paul *Henrioulle; BE.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) **Fast katalytisk kompleks på basis af TiC13 til brug ved stereospecifik polymerisation af beta-olefiner samt fremgangsmåde til fremstilling af et sådant kompleks**

Den foreliggende opfindelse angår et fast katalytisk kompleks på basis af TiCl_3 til brug ved stereospecifik polymerisation af α -olefiner samt en fremgangsmåde til fremstilling af et sådant katalytisk kompleks.

Det er kendt at polymerisere α -olefiner i nærværelse af et katalytisk system bestående af fast TiCl_3 eller af en fast forbindelse af TiCl_3 med et metallisk halogenid og af en aktivator bestående af en organisk aluminiumforbindelse.

TiCl_3 og dets faste forbindelser kan fremstilles efter forskellige kendte metoder. En af disse består i at reducere TiCl_4 ved hjælp af hydrogen. Når det på denne måde fremstillede reducerede chlorid anvendes ved polymerisation af α -olefiner, er reaktionshastigheden ringe, og det opnåede produkt indeholder væsentlige mængder amorf polymer.

En anden metode består i at udføre reduktionen af TiCl_4 ved hjælp af metallisk aluminium. Reaktionsproduktet indeholder TiCl_3 og AlCl_3 . Da disse to chlorider er isomorfe, kokrystalliserer de, og de kan ikke adskilles ved kendte metoder. Når man anvender disse forbindelser under polymerisation af α -olefiner, opnår man ligeledes væsentlige mængder af amorf polymer.

Der kendes ligeledes en metode til fremstilling af TiCl_3 , hvorved reduktionen af TiCl_4 udføres ved hjælp af et alkylaluminium. TiCl_3 opnået på denne måde er normalt brunt og skal omdannes til et violet TiCl_3 for at kunne anvendes til stereospecifik polymerisation af α -olefiner. Selv efter denne omdannelse forbliver katalysatorens stereospecificitet dog ofte middelmådig.

Med det formål at forbedre stereospecificiteten af det katalytiske system har man foreslået at anvende kompleksdannere for at reducere den mængde aluminiumderivat, der er til stede i det faste reduktionsprodukt.

Således beskrives i hollandsk fremlæggelsesskrift nr. 6610335 en fremgangsmåde til fremstilling af $TiCl_3$, hvor reduktionen af $TiCl_4$ udføres ved hjælp af en organometallisk forbindelse, eller hvor man anvender en ether som konstituent i reaktionsmediet. Ved denne fremgangsmåde anvendes temperaturer på 150 - 200 °C for at fremme stereospecificiteten af det katalytiske system.

I britisk patent nr. 1 139 450 beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af β - $TiCl_3$, hvor man reducerer $TiCl_4$ ved hjælp af diethylaluminiumchlorid. Ethylaluminiumchlorid dannet under denne reaktion kan fjernes ved at bringe reaktionsmediet i kontakt med en komplexdanner. Den krystallinske β -form omdannes til γ -formen, hvilket fører til et mere stereospecifikt katalytisk system på grund af en termisk behandling, der fortrinsvis udføres ved temperaturer på mellem 150 - og 160 °C.

I belgisk patentskrift nr. 610 761 beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af $TiCl_3$, hvor reduktionen af $TiCl_4$ udføres ved hjælp af aluminium i nærværelse af en komplexdanner, der kan danne et kompleks med aluminiumhalogenid, der dannes i løbet af reaktionen. Komplekset er opløseligt i komplexdanneren.

I belgisk patentskrift nr. 655 308 beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af en katalytisk forbindelse, hvorved man knuser forbindelsen indeholdende violet $TiCl_3$ i nærværelse af en lille mængde af en monoether eller en monoketon. Forbindelsen opnås ved reduktion

af TiCl_4 ved hjælp af metallisk aluminiumpulver i nærværelse af AlCl_3 . Man opnår således ved hjælp af disse katalytiske forbindelser polymere, hvis indhold af amorf produkt er relativt ringe.

Anvendelsen af ether under fremstillingen af katalytiske komplekser forbedrer stereospecificiteten og forbedrer aktiviteten af det anvendte katalytiske system ganske lidt. Dette er imidlertid ikke tilfredsstillende.

Fra canadisk patentskrift nr. 764414 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorer til brug ved polymerisation af α -olefiner. Imidlertid omtales det ikke, hvorvidt de ifølge patentskriftets eksempel 2a fremstillede TiCl_3 -katalysatorer har forøget porøsitet, idet patentskriftet udelukkende beskriver selve fremstillingen af katalysatorerne uden at beskæftige sig med disses struktur og fysiske egenskaber.

Det har vist sig, at man ved reproduktion af det nævnte eksempel 2a opnår et katalytisk faststof bestående af partikler, hvis specifikke overflade og porøsitet er højere end de værdier, der anvendes som nedre grænser ifølge opfindelsen. Imidlertid har det tillige vist sig, at en høj porøsitet er en nødvendig, men ikke tilstrækkelig betingelse for at opnå særligt virksomme katalysatorer, og at en bestemt kemisk sammensætning af de katalytiske komplekser er afgørende for opnåelsen af katalysatorer med de ønskede egenskaber.

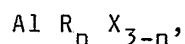
Det har nu overraskende vist sig, at man ved at anvende komplexdannere på en særlig måde ved fremstillingen af det faste katalytiske kompleks på basis af TiCl_3 kan opnå et stof med stor overflade, og dette faste stof fører til et katalysatorsystem med en mærkbart forhøjet aktivitet og en forbedret stereospecificitet i forhold

til hidtil kendte katalysatorer.

Den foreliggende opfindelse angår således et fast katalytisk kompleks på basis af TiCl_3 til stereospecifik polymerisation af α -olefiner, og komplekset ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Det katalytiske kompleks ifølge opfindelsen fremstilles ved en fremgangsmåde, der er ejendommelig ved, at man

a) reducerer TiCl_4 , fortrinsvis i nærvær af et fortyndingsmiddel, og fortrinsvis ved $-100 - 30^\circ\text{C}$, ved hjælp af et reduktionsmiddel med den almene formel:



hvor R betegner et carbonhydridradikal med 1 - 18 carbonatomer, fortrinsvis ethyl, X betegner halogen, fortrinsvis chlor, og n er et vilkårligt tal, således at $0 < n \leq 3$, fortrinsvis lig med 2, hvorpå man om ønsket underkaster det således opnåede reducerede faste stof en varmebehandling i dannelsesmediet ved en temperatur på $20 - 120^\circ\text{C}$,

b) behandler det således opnåede reducerede faste stof, fortrinsvis ved en temperatur på $0 - 80^\circ\text{C}$ i mere end fem minutter, med en komplexdanner valgt blandt forbindelser med de almene formler $\text{R}'-\text{OR}''$ og $\text{R}'-\text{S}-\text{R}''$, hvor R' og R'' er alkylgrupper med 1 - 15 C-atomer, fortrinsvis i nærvær af et inert fortyndingsmiddel, i en sådan mængde, at indholdet af reduceret fast stof er $0,03 - 4$ mol TiCl_3 til stede i det reducerede faste stof pr. liter fortyndingsmiddel, idet mængden af komplexdanneren er $0,1 - 2,5$ mol pr. mol TiCl_3 , der er til stede i det reducerede faste stof,

c) omsætter det således opnåede og behandlede faste stof med TiCl_4 , eventuelt i nærvær af et inert fortynningsmiddel i en sådan mængde, at koncentrationen af TiCl_4 er større end 15 volumenprocent, fortrinsvis ved en temperatur på $-30 - 100^\circ\text{C}$, især $40 - 80^\circ\text{C}$, og

d) separerer det således opnåede katalytiske kompleks fra reaktionsmediet.

De bedste resultater opnås, når der som komplexdanner anvendes en forbindelse med formlen $\text{R}'\text{-O-R}''$, hvor R' og R'' er carbonhydridgrupper med 2-8 carbonatomer.

Som reduktionsmidler kan man inden for opfindelsens rammer også anvende polymere organoaluminiumforbindelser opnået ved at omsætte trialkylaluminiumforbindelser, hvis alkylradikal indeholder 1 - 18 carbonatomer, med diolefiner indeholdende 4 - 18 carbonatomer, og man kan især anvende isoprenylaluminiumforbindelser. Disse reduktionsmidler kan i et og alt sammenlignes med de, der svarer til formlen AlR_3 .

Reduktionen af TiCl_4 udføres fortrinsvis under betingelser, der fører til udfældning af et fast produkt på basis af TiCl_3 , som har gunstige morfologiske egenskaber og især en form, hvor diameteren af kornene ligger mellem $5 - 100\text{ }\mu\text{m}$, fortrinsvis mellem $15 - 50\text{ }\mu\text{m}$, og en fordeling, der ligger meget tæt omkring middeldiameteren.

Støbeegenskaberne af det således opnåede reducerede faste stof er derfor særdeles gode, og vægtfylden er meget høj ($0,8 - 1,3\text{ kg/dm}^3$).

For at opnå et reduceret fast stof med god morfologi udføres reduktionsreaktionen under milde betingelser, under svag omrøring og ved en temperatur på mellem -100

og 30 °C, fortrinsvis mellem -50 og 20 °C. De mest gunstige resultater opnås, når reduktionsreaktionen udføres ved 0 ± 2 °C. Reaktionen udføres mest fordelagtigt i et inert fortyndingsmiddel valgt blandt midler, der sædvanligvis anvendes ved polymerisation af olefiner, fortrinsvis blandt alifatiske og cycloalifatiske carbonhydrider indeholdende 5 - 12 carbonatomer. Det sædvanligvis anvendte fortyndingsmiddel er hexan. Der anvendes den samme type fortyndingsmiddel under hele fremstillingen af det katalytiske kompleks.

En velegnet fremgangsmåde består i at bringe TiCl_4 i opløsning i det inerte opløsningsmiddel i en koncentration på 100 - 400 ml TiCl_4 og fortrinsvis 200 - 300 ml TiCl_4 pr. liter fortyndingsmiddel og successivt tilsætte reduktionsmidlet, der ligeledes er opløst i fortyndingsmidlet i en koncentration på 250 - 500, fortrinsvis 350 - 425 g reduktionsmiddel pr. liter opløsningsmiddel. Tilsætningen af reduktionsmidlet skal helst vare mere end en time og fortrinsvis tre timer. Der anvendes ca. 1 mol reduktionsmiddel pr. mol TiCl_4 . Imidlertid skader et mindre overskud af reduktionsmiddel, f. eks. op til 25%, ikke dannelsen af et reduceret fast stof med god morfologi.

En anden fremgangsmåde består i at bringe TiCl_4 og reduktionsmidlet i opløsning ved en meget lav temperatur (f. eks. mellem -100 og -50 °C) og derefter langsomt hæve temperaturen indtil stuetemperatur efter et forudgående fastlagt program, f. eks. i løbet af seks timer.

Når sammenblandingen af reaktanterne er tilendebragt, hæves reaktionsblandingens temperatur progressivt indtil en temperatur på 20 - 120 °C, fortrinsvis på 40 - 100 °C, hvorunder man omrører langsomt. Der udføres således en varmebehandling ved en moderat temperatur, som opret-

holdes under hele behandlingen, der fortrinsvis varer over ca. 15 minutter. Det således fremstillede faste reducerede stof kan eventuelt separeres fra reaktionsblandingen på kendt måde og derefter vaskes med fortyndingsmiddel.

Det opnåede reducerede stof er ikke rent TiCl_3 , men en blanding indeholdende aluminiumchloridforbindelser og/eller aluminiumcarbonhydridforbindelser, fortrinsvis i et forhold på mere end 0,3 molekyle forbindelse på basis af aluminium i forhold til 1 molekyle TiCl_3 . Det reducerede stof indeholder i det væsentlige krystallinsk TiCl_3 på β -form. Dets specifikke overflade er ringe, ca. $1 \text{ m}^2/\text{g}$. De katalytiske egenskaber af det reducerede stof er ikke gode. Endvidere er stereospecificiteten og den katalytiske aktivitet også ringe.

Det faste reducerede stof behandles dernæst med en komplexdanner som angivet under (b) ovenfor, der kan vælges blandt forbindelser, der er i stand til at danne komplekser med titanhalogenider, aluminiumhalogenider og organiske aluminiumhalogenider.

Behandlingen af det reducerede faste stof med kompleksdanneren udføres mest fordelagtigt i det samme fortyndingsmiddel, der anvendtes under reduktionen af TiCl_4 , da man ikke fraseparerer det faste reducerede stof. Dette holdes i suspension ved omrøring. Der kan ligeledes anvendes et frisk fortyndingsmiddel af samme type. Mængden af fortyndingsmiddel vælges således, at indholdet af reduceret fast stof ligger på 0,03 - 4 mol TiCl_3 pr. liter fortyndingsmiddel og fortrinsvis mellem 0,3 og 2 mol TiCl_3 pr. liter fortyndingsmiddel. Temperaturen under behandlingen er ikke kritisk. Der arbejdes normalt ved en temperatur på 0 - 80 °C. Endvidere er behandlings-

tiden ikke kritisk. Fortrinsvis anvendes en reaktions-
tid på over 5 minutter.

Der anvendes 0,1 - 2,5, fortrinsvis 0,5 - 1,75 mol kompleksdanner pr. mol TiCl_3 . De bedste resultater opnås, når der anvendes 0,8 - 1 mol kompleksdanner pr. mol TiCl_3 .

Det således behandlede faste stof kan eventuelt separeres fra reaktionsmediet ved dekantering eller filtrering og derefter vaskes med inert fortyndingsmiddel. Det behandlede faste stof har en fysisk form, der er sammenlignelig med det faste reducerede stof og har en analog specifik overflade. Fra en kemisk synsvinkel indeholder det foruden TiCl_3 på β -form og aluminiumforbindelser også kompleksdanner. De katalytiske egenskaber af det behandlede faste stof er også ringere end egenskaberne af det reducerede faste stof.

Det behandlede faste stof bringes endelig i kontakt med TiCl_4 til dannelse af det katalytiske kompleks ifølge opfindelsen.

Denne reaktion udføres ved hjælp af ren TiCl_4 eller i nærværelse af et inert fortyndingsmiddel. Koncentrationen af TiCl_4 er i sidstnævnte tilfælde større end 15 volumenprocent og fortrinsvis på 30 - 40 volumenprocent. Denne opløsning kan eventuelt indeholde en vis mængde tilsat kompleksdanner eller kompleksdanner fra den foregående operation.

Reaktionen mellem TiCl_4 og fast behandlet stof udføres ved en temperatur på mellem -30 og 100 °C, fortrinsvis mellem 40 og 80 °C. De bedste resultater opnås, når temperaturen er 60 - 70 °C. Varigheden af reaktionen vælges således, at man opnår et katalytisk kompleks med violet farve, og den er normalt mellem 30 minutter og 4 timer, fortrinsvis mellem 1 og 3 timer. Under reaktionen

omrøres moderat. Det katalytiske kompleks separeres fra reaktionsmediet ved filtrering eller dekantering og vaskes med fortyndingsmiddel for at fjerne overskydende TiCl_4 samt biprodukter ved reaktionen. Det er muligt samtidigt at udføre behandlingen med komplexdanner og reaktionen med TiCl_4 . I dette tilfælde er reaktionsbetingelserne identiske med de, der er defineret ovenfor. Det således fremstillede katalytiske kompleks foreligger i form af kugleformede partikler, der har en ensartet struktur og massefylde, og hvis diameter normalt ligger på 5 - 100 μm , fortrinsvis 15 - 50 μm . De bedste resultater opnås med partikler, hvis diameter er 20 - 40 μm . Endvidere er partiklerne karakteristiske ved en meget snæver fordeling af diametrene om middelværdien. Som følge heraf har disse partikler en ganske fortræffelig flydeevne under den videre bearbejdning. Deres tilsyneladende massefylde er høj. Normalt er den over 0,6 kg/dm^3 og fortrinsvis over 0,8 kg/dm^3 . Disse kugleformede partikler består i sig selv af et agglomerat af mikropartikler med mere eller mindre sfærisk form og med en diameter på 0,05 - 1 μm , fortrinsvis mellem 0,1 og 0,3 μm . Disse mikropartikler har ikke nogen tæt struktur, men derimod en meget porøs struktur. Undersøgelser af disse mikropartikler i elektronmikroskop viser, at de er karakteristiske ved en meget svampet struktur på grund af, at de består af mikrokrystallitter, hvis dimensioner er af størrelsesordenen 50 - 100 Å. Denne porøse struktur bekræftes endvidere af den høje specifikke overflade af det katalytiske kompleks ifølge opfindelsen. Overfladen er større end 75 m^2/g og fortrinsvis over 100 m^2/g . De bedste resultater opnås, når overfladen er over 125 m^2/g . Specifikke overflader af størrelsesordenen 150 og/eller 200 m^2/g opnås nemt. Kommercielt tilgængelige katalysatorer har specifikke overflader, der er langt mindre, selv når de er knust. Ved

knusning opnås katalysatorer, hvis middeldimensioner er meget små, hvilket fører til dårlig morfologi og som følge deraf til en meget ringe støbeevne.

Den totale porøsitet af de sfæriske partikler er ligeledes vigtig. Normalt er den over $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ og fortrinsvis over $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$. Luftrummet mellem mikropartiklerne giver kun et ringe bidrag til den totale porøsitet. Normalt er bidraget af størrelsesordenen $0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$. Derimod er selve mikropartiklerne meget revnede, og det er deres særlige struktur, der er grunden til den meget høje specifikke overflade og det høje porevolumen, som man måler.

Som det vises i eksemplerne, er disse morfologiske egenskaber klarlagt ved hjælp af bestemmelser af adsorptions- og desorptionsisotermene for nitrogen ved temperaturen af flydende nitrogen, ved målinger af porøsiteten ved kviksølvmetoden såvel som ved observationer foretaget i elektronmikroskop på prøver, der er findelt for at gøre materialet transparent.

Den særlige struktur af de kugleformede partikler ifølge opfindelsen kan sammenfattes ved at give dem betegnelsen "spogosfærer".

De katalytiske komplekser ifølge opfindelsen udviser en ejendommelig morfologi på grund af deres "spogosfæriske" struktur, deres meget høje porevolumen, deres gunstige massefylde (størrelsesordenen $0,9 \text{ kg/dm}^3$) og på grund af en snæver fordeling af partiklernes diametre.

De katalytiske komplekser ifølge opfindelsen er baseret på et TiCl_3 med violet farve, der hører til den krystallinske δ -form ifølge den almindeligt vedtagne klassifikation (Journal of Polymer Science, 51, 1961, p. 399 - 410).

Røntgendiffraktionsspektrene, som er anvendt til at vise denne struktur, er optaget ved hjælp af focuserende goniometer forsynet med en monochromator.

Positionerne af linierne i røntgendiffraktionsspektret for de katalytiske komplekser ifølge opfindelsen og for TiCl_3 , der er opnået ved reduktion af TiCl_4 med hydrogen og efterfølgende knusning, er identiske på nær måleusikkerheden.

Derimod viser der sig en bestemt forskel mellem komplekserne ifølge opfindelsen og de faste produkter på basis af TiCl_3 og AlCl_3 opnået ved reduktion af TiCl_4 med aluminium og efterfølgende knusning. Man finder for de katalytiske komplekser ifølge opfindelsen en linie svarende til planer med en gitterafstand på $d = 1,772 \text{ \AA}$, hvilket er nøjagtigt det samme som for TiCl_3 fremstillet ved reduktion af TiCl_4 med hydrogen efterfulgt af knusning. Derimod findes for produkterne på basis af TiCl_3 og AlCl_3 opnået ved reduktion af TiCl_4 med aluminium og knusning, at den tilsvarende gitterafstand er $1,761 \text{ \AA}$.

Røntgendiffraktionsspektrene for de katalytiske komplekser ifølge opfindelsen er ligeledes ejendommelige ved en forøgelse af bredden af visse linier og især af den linie, der svarer til en gitterafstand på $d = 5,85 \text{ \AA}$. Denne breddeforøgelse kan måles ved at måle bredden ved den halve højde af linien. De katalytiske komplekser ifølge opfindelsen er ejendommelige ved en bredde, der er mere end 20% og normalt 40% større end den, der måles for TiCl_3 opnået ved reduktion af TiCl_4 med hydrogen, og for produkterne på basis af TiCl_3 og AlCl_3 opnået ved reduktion af TiCl_4 med aluminium.

For prøverne anført i tabel 7 nedenfor er forøgelsen mere end 100%.

På røntgendiffraktionsspektrene af de katalytiske komplekser ifølge opfindelsen observeres, at visse linier og især de, der svarer til en gitterafstand på $d = 2,71$ Å, har en maksimal intensitet, der er større end den, der opnås for $TiCl_3$ fremstillet ved reduktion af $TiCl_4$ med hydrogen og for produkter på basis af $TiCl_3$ og $AlCl_3$ opnået ved reduktion af $TiCl_4$ med aluminium.

De katalytiske komplekser ifølge opfindelsen har den i krav 1's kendetegnende del anførte almene formel.

De omhandlede komplekser anvendes til polymerisation af α -olefiner og muliggør opnåelse af højkrystallinske polymere. De anvendes sammen med en aktivator valgt blandt organometalliske forbindelser af metaller fra gruppe Ia, IIb og IIIb fra det periodiske system og fortrinsvis blandt de organiske forbindelser af aluminium med den almene formel $AlR_m''X_{3-m}$. De bedste resultater opnås ved at anvende diethylaluminiumchlorid, idet dette sikrer en maksimal aktivitet og stereospecificitet af det katalytiske system.

De således definerede katalytiske systemer er anvendelige til polymerisation af olefiner med en terminal umætning, hvilken type indeholder 2 - 18, fortrinsvis 2 - 6 carbonatomer, såsom ethylen, propylen, buten-1, penten-1, methylbuten-1, hexen-1, 3- og 4-methylpenten-1 og vinylcyclohexen. De er særligt velegnede til polymerisation af propylen, buten-1 og 4-methylenpenten-1 til krystallinske, stærkt isotaktiske polymere. De er ligeledes anvendelige til copolymerisation af disse α -olefiner med hinanden eller med diolefiner indeholdende 4 -

18 carbonatomer, Blandt diolefinerne foretrækkes ikke-konjugerede alifatiske diolefiner, såsom hexadien-1,4, ikke-konjugerede monocycliske diolefiner, såsom 4-vinylcyclohexen, alicycliske diolefiner med en endocyclisk bro, såsom dicyclopentadien, methylen- og ethylidennorbonen og konjugerede alifatiske diolefiner, såsom butadien og isopren.

De er endvidere anvendelige til fremstilling af blok-copolymere, der består af α -olefiner og diolefiner. Disse blok-copolymere består af en lang række segmenter med forskellig kædelængde, hvor hvert segment består af en homopolymer af en α -olefin eller af en copolymer indeholdende en α -olefin og mindst én comonomer valgt blandt α -olefiner og diolefiner.

Det katalytiske kompleks ifølge opfindelsen er særligt velegnet ved fremstilling af homopolymere af propylen og af copolymere indeholdende mindst 50 vægtprocent propylen og fortrinsvis 75 vægtprocent propylen.

Polymerisationen kan udføres efter en hvilken som helst kendt fremgangsmåde: I opløsning eller i suspension i et opløsningsmiddel eller i et fortyndingsmiddel i form af et carbonhydrid, der fortrinsvis vælges blandt dialifatiske eller cycloalifatiske carbonhydrider, såsom butan, pentan, hexan, heptan, cyclohexan, methylcyclohexan eller deres blandinger. Man kan ligeledes udføre polymerisationen i monomeren eller i en af de monomere holdt i væskeformig tilstand eller i gasfase.

Polymerisationstemperaturen holdes normalt på 20 - 200 °C, og når man arbejder i suspension, holdes den fortrinsvis mellem 50 og 80 °C. Trykket holdes normalt mellem atmosfæretryk og 50 atmosfærer, fortrinsvis mellem 10 og 25 atmosfærer. Dette tryk er naturligvis en funktion

af den anvendte temperatur.

Polymerisationen kan udføres kontinuerligt eller diskontinuerligt.

Fremstillingen af blok-copolymeren kan udføres på kendt måde. Man foretrækker at anvende en fremgangsmåde i to trin, der består i at polymerisere en α -olefin, normalt propylen, efter den metode, der er beskrevet ovenfor til copolymerisation. Dernæst polymeriserer man den anden α -olefin og/eller diolefin, normalt ethylen, i nærværelse af den endnu aktive kæde af homopolymer. Denne anden polymerisation kan udføres efter, at man fuldstændigt eller partielt har fjernet den tiloversblevne monomer, som ikke har reageret i løbet af det første trin.

Den organometalliske forbindelse og det katalytiske kompleks kan sættes separat til polymerisationsmediet. De kan ligeledes bringes i kontakt ved en temperatur på mellem -40 og 80 °C i op til 2 timer, før de indføres i polymerisationsreaktoren.

Den totale mængde af den organometalliske forbindelse, der anvendes, er ikke kritisk. Den ligger normalt over $0,1$ mmol pr. liter fortyndingsmiddel, pr. liter væskeformig monomer eller pr. liter reaktorvolumen, fortrinsvis over 1 mmol pr. liter.

Den anvendte mængde katalytisk kompleks bestemmes som funktion af dets indhold af TiCl_3 . Mængden vælges normalt således, at koncentrationen i polymerisationsmediet er større end $0,01$ mmol TiCl_3 pr. liter fortyndingsmiddel, monomer eller reaktorvolumen, fortrinsvis over $0,2$ mmol pr. liter.

Forholdet mellem mængderne af organometallisk forbindelse og katalytisk kompleks er ej heller kritisk. Det vælges normalt således, at det molære forhold mellem organometallisk forbindelse og TiCl_3 er på 0,5 - 10 og fortrinsvis på 1 - 8. De bedste resultater opnås, når det molære forhold ligger mellem 2 og 5.

Molekylvægten af de fremstillede polymere kan reguleres ved tilsætning af et eller flere molekylvægtsregulerende midler, såsom hydrogen, diethylzink, alkoholer, ethere eller alkylhalogenider.

Den opnåede polymer har ligeledes en særdeles god flydeevne. Til talrige anvendelser kan den polymere således direkte anvendes uden en forudgående granulering.

Stereospecificiteten af de katalytiske komplekser er meget høj. F. eks. er mængden af amorf polypropylen, som vurderes ved at måle den mængde polypropylen, der er opløselig i hexan, i forhold til den totale mængde polypropylen fremstillet i løbet af polymerisationen, mindre end 5% og næsten altid mindre end 2%. Kommercielle katalysatorers stereospecificitet er langt mindre god. Katalysatorer fremstillet ved reduktion ved hjælp af hydrogen eller metallisk aluminium eventuelt imprægneret med komplexdannere før polymerisationen, frembringer ca. 10% polypropylen, der er opløselig i fortyndingsmidlet. Den særdeles gode stereospecificitet af de katalytiske komplekser gør det muligt at undlade at oprense polymeren i en amorf fraktion, hvilket gør fabrikations- og driftsomkostningerne mindre. Endvidere udmærker polymeren sig ved en særdeles høj isotakticitet og krystallinitet, når man anvender propylen som udgangsmateriale ved en homopolymerisation.

Aktiviteten af de katalytiske komplekser ifølge opfindelsen er bemærkelsesværdig høj. Således er den ved homopolymerisation af propylen af størrelsesordenen 1900 g polymer pr. time og pr. g TiCl_3 indeholdt i det katalytiske kompleks. Disse resultater er langt bedre end de, der opnås ved at anvende kendte katalysatorer. Under samme driftsbetingelser er aktiviteten af katalysatorer, som er fremstillet ved reduktion af TiCl_4 ved hjælp af hydrogen eller metallisk aluminium og derefter knust, og eventuelt imprægneret med komplexdanner, maksimalt af størrelsesordenen 400 g polymer pr. time og pr. g TiCl_3 .

De katalytiske komplekser ifølge opfindelsen bevarer deres oprindelige aktivitet meget længere end de kendte katalysatorer. Derfor er den totale produktivitet udtrykt i g polymer pr. g TiCl_3 særdeles god.

Den høje aktivitet og produktivitet gør det muligt at opnå polymere med meget ringe indhold af katalysatorrester. Dette indhold er mindre end 100 ppm og normalt af størrelsesordenen 30 ppm titan. Til talrige anvendelser er det derfor ikke nødvendigt at rense polymeren for katalysatorrester. Dette er særdeles vigtigt, da man derved sparer energi, råmaterialer og apparatur.

De følgende eksempler illustrerer nærmere de katalytiske komplekser ifølge opfindelsen samt fremgangsmåden til fremstilling heraf og deres anvendelse ved polymerisation af α -olefiner. De i eksemplerne anvendte symboler har følgende betydning og er udtrykt i nedennævnte enheder:

C: Det molære forhold mellem mængden af komplexdanner Ti og TiCl_3 , som findes i det katalytiske kompleks.

Al: Det molære forhold mellem mængderne af aluminium-Ti forbindelse og TiCl_3 , som findes i det katalytiske kompleks.

- S: Den specifikke overflade af det katalytiske kompleks i m^2/g .
- α : Aktiviteten, udtrykt på sædvanlig vis i gram polymer, der er uopløselig i fortyndingsmidlet for polymerisationen, opnået pr. time og pr. gram TiCl_3 indeholdt i det katalytiske kompleks.
- % opløselig: Udtrykker den mængde polymer, der er opløseligt i fortyndingsmidlet anvendt ved polymerisationen i forhold til den mængde polymer, der i alt fremstilles i løbet af et polymerisationsforsøg.
- G: Stivhedsmodulet ved en torsion på 60° bue og ved 100°C (ISO 469) udtrykt i kg/cm^2 .
- MFI: Smelteindeks målt under en belastning på 2,16 kg ved 230°C og udtrykt i dg/min (norm ASTM D 1238).
- PSA: Tilsyneladende massefylde af polymerfnuggene udtrykt i g/dm^3 .

EKSEMPEL 1

A - Fremstilling af det reducerede faste stof

I en 2 liters reaktor forsynet med en omrører med to skovle, der roterer med 160 omdrejninger pr. minut, indføres under en inert atmosfære 600 ml hexan og 150 ml TiCl_4 . Denne opløsning af hexan- TiCl_4 (250 ml/l fortyndingsmiddel) nedkøles til 1°C . I løbet af 4 timer tilsættes en opløsning bestående af 450 ml tør hexan og 173 ml AlEt_2Cl (371 g/l fortyndingsmiddel), idet temperaturen i reaktoren holdes på 1°C .

Herefter omrøres reaktionsmediet, der består af en suspension af fine partikler, ved 1 °C i ca. 15 minutter, hvorefter der opvarmes til 65 °C i 1 time. Dernæst holdes reaktionsmediet under omrøring i endnu 1 time ved 65 °C.

Væskefasen separeres dernæst fra den faste fase ved filtrering, og det faste produkt med en grå kulør vaskes 5 gange ved hjælp af 500 ml tør hexan, idet det faste stof suspenderes ved hver udvaskning. Dernæst afluftes det faste produkt for absorberet hexan ved gennemblæsning med nitrogen. Der opnås 286 g tørt produkt, der i det følgende kaldes "reduceret fast stof", og som indeholder ca. 200 g TiCl_3 på β -form.

B - Behandling af reduceret fast stof med komplexdanner

Det opnåede reducerede faste stof (285 g) suspenderes i 1720 ml fortyndingsmiddel (hexan), og der tilføjes 256 ml diisoamylether (EDIA), hvilket svarer til 0,95 mol EDIA/mol TiCl_3 og til 116 g EDIA/l fortyndingsmiddel. Suspensionen omrøres i 1 time ved 35 °C. Dernæst separeres det opnåede faste behandlede stof fra og vaskes 5 gange med 500 ml hexan ved 25 °C. Det behandlede faste stof kan eventuelt tørres ved hjælp af tør nitrogen.

C - Reaktion mellem TiCl_4 og det behandlede faste stof

Det behandlede faste stof suspenderes i 850 ml af en opløsning af 40 volumenprocent TiCl_4 i hexan. Suspensionen holdes under omrøring i 2 timer ved 65 °C. Væskefasen fjernes dernæst, og det opnåede faste produkt, kaldet fast katalytisk kompleks vaskes fire gange med 500 ml hexan ved 25 °C og dernæst én gang med 500 ml hexan ved 65 °C. Det faste katalytiske kompleks separeres

fra hexanen og tørres med nitrogen. Der opsamles 256 g tørt fast katalytisk kompleks.

D - Karakteristika af det behandlede faste stof og det katalytiske kompleks

Den specifikke overflade (efter britisk norm BS 4359/1), porøsiteten og texturen af det faste stof bestemmes ved nitrogenadsorption ved flydende nitrogens temperatur og ved kviksølvindtrængning.

Efter sidstnævnte metode anvender man et prøveglas indeholdende det prøvelegeme, på hvilket man vil bestemme fordelingen af porevolumenet som funktion af poreradius. Man indfører kviksølv i kogeapparatet og udøver på prøven et tryk på 1 - 1000 kg/cm². Under indvirkning af trykket trænger kviksølvet ind i porerne på prøvelegemet, og man måler den tilsvarende formindskelse i volumenet. Denne metode gør det muligt at bestemme fordelingen af porevolumenet som funktion af porediametre, der er mindre end 75.000 Å og større end 75 Å.

En kombineret anvendelse af nitrogenadsorptionsmetoder til porediametre under 75 Å og kviksølvindtrængning til porediametre mellem 75 og 75.000 Å gør det muligt at bestemme fordelingen af porevolumenet som en funktion af porediametre under 75.000 Å. Det er nemt at beregne det totale porevolumen ved integration. Disse karakteristika for henholdsvis det behandlede faste stof og det tilsvarende katalytiske kompleks er angivet nedenfor:

		Behandlet stof	Katalytisk Komplex
Specifik overflade, m ² /g		1,6	180
Porevolumen cm ³ /g	Målt ved N ₂ (for d < 500 Å)	0,035	0,26
	Målt ved Hg (for d > 75 Å)	0,41	0,50
	Porevolumen (for d < 75.000 Å)	0,414	0,668

Ved hjælp af de kombinerede metoder (nitrogenadsorption og kviksølvgennemtrængning) opnås kurve I for det behandlede faste stof og kurve II for det katalytiske kompleks (se vedlagte figur).

På denne figur er ordinaten det kumulerede porevolumen i cm^3/g og abscissen porediameteren udtrykt i Å. Diagrammet er semi-logaritmisk. Man skelner i dette diagram mellem to hovedzoner:

Zonen svarende til porediametre mindre end 15.000 Å, hvilke diametre tilskrives det interne porevolumen i de sfæriske partikler.

Zonen svarende til porediametre over 15.000 Å, hvilke diametre tilskrives det externe porevolumen mellem de sfæriske partikler.

I zonen omfattende porediametre mindre end 15.000 Å skelner man mellem:

Porediametre mindre end 200 Å, som svarer til det interne porevolumen i de mikropartikler, der opbygger de sfæriske partikler.

Porediametre over 200 Å, hvilke svarer til det externe volumen mellem mikropartiklerne i de sfæriske partikler.

Hvad angår kurve I (behandlet fast stof), konstateres, at det interne porevolumen af de sfæriske partikler er ringe og kun fremkommer som rum mellem mikropartiklerne.

Derimod viser kurve II (fast katalytisk kompleks), at rummet mellem mikropartiklerne kun bidrager lidt til

det interne porevolumen af de sfæriske partikler, og at den store porøsitet af disse skyldes den særlige struktur af mikropartiklerne.

Adsorptions- og desorptionsisotermen ved flydende nitrogens temperatur er bestemt. Fortolkningen af denne isotherm gør det muligt:

at etablere omridset af "t-diagrammet" som angivet af Lippens og de Boer [(J. Colloid and Interface Sci, 21, p. 405 (1966), J. Catalysis, 3, p. 32, 38 og 44 (1964), Structure and Texture of Alumines, Thèse Delft, (1961)];

at klassificere isotermerne og hysteresesløjferne som angivet af de Boer [(The Structure and Properties of Porous Materials - Everett og Stone, Butterworth, London, 1958)] og Brunauer, L. Deming, W. Deming og Teller [(J. Am. Chem. Soc., 62, p. 1723 (1940)] og at beregne fordelingen af den specifikke overflade og porevolumen som funktion af poredimensionerne som angivet af Broekhoff og de Boer [(J. Catalysis, 9, p. 8 og 15 (1967) og 10, p. 153 og 368 (1968)].

Kombinationen af de oplysninger, der er opnået ved de foregående metoder, gør det muligt at bekræfte følgende:

Det faste katalytiske kompleks forårsager et kapillært kondensationsfænomen for nitrogen og er ejendommeligt ved nitrogen-adsorptionsisotemer af type IV ifølge J. Am. Chem. Soc., 62 (1940), p. 1723 og en hysteresesløjfe af type E ifølge "The structure and properties of porous materials", Everett-Stone, Butterworth, London (1958), p. 68 - 94. Det fremgår heraf, at det katalytiske kompleks ifølge opfindelsen har porer dannet ved agglomerater af kugleformede partikler (spogosfærer).

Det behandlede faste stof har en nitrogen-adsorptionsisotherm af type II og giver ikke anledning til noget hysterese-fænomen. Som følge heraf viser det behandlede faste stof ikke nogen spogosfæroidal-struktur, idet mikropartiklerne heri ikke er porøse.

Eksistensen af mikropartikler i spogosfærerne og texturen af mikropartiklerne er bekræftet ved observationer i elektronmikroskop på prøver af det katalytiske kompleks, der er fragmenteret for at gøre materialet transparent.

Ved at anvende en forstørrelse på 100.000 gange kan man tydeligt se den svampede struktur, der danner en slags netværk, hvis maskevidde er af størrelsesordenen 50 - 100 Å.

Desuden kan man i et optisk mikroskop (forstørrelse 200 gange) se, at partiklerne af det reducerede faste stof, af det behandlede faste stof og af det katalytiske kompleks er kugleformede. Dimensionerne af disse sfæriske partikler er 25 - 35 μm .

Den tilsyneladende massefylde er henholdsvis 1,0 kg/dm^3 for det reducerede faste stof og 0,9 kg/dm^3 for det katalytiske kompleks.

Den krystallinske struktur af TiCl_3 er i det væsentlige β i det reducerede faste stof og i det behandlede faste stof og δ i det katalytiske kompleks. De forskellige karakteristika for de målte røntgen-diffraktionsspektre ved hjælp af et focuserende goniometer er angivet i tabel 7 (eksempel 1).

Den kemiske sammensætning af det katalytiske kompleks i eksempel 1 er følgende:

$$\text{Molært forhold } \frac{\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}}{\text{TiCl}_3} = 0,032$$

$$\text{Molært forhold } \frac{\text{EDIA}}{\text{TiCl}_3} = 0,061$$

E - Polymerisation af propylen ved hjælp af det faste katalytiske kompleks - betingelse 1 a: i suspension i hexan

I en 5 liters autoklav af rustfrit stål, der adskillige gange er gennemblæst med nitrogen, indføres 1 liter ren og tør hexan. Dernæst tilsættes 400 mg AlEt_2Cl (som en opløsning i hexan på 200 g/l) og 119 mg fast katalytisk kompleks indeholdende 103 mg TiCl_3 . Det molære forhold $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ er 5.

Autoklaven opvarmes til 60 °C og indstilles til atmosfæretryk ved langsom afgang. Dernæst påtrykkes et absolut hydrogentryk på 0,15 kg/cm², hvorefter man indfører propylen i autoklaven, indtil man når et totaltryk ved denne temperatur på 10,3 kg/cm². Dette tryk holdes konstant under polymerisationen ved indføring af propylengas.

Efter 2 timer standses polymerisationen ved afgang af propylen og indføring af 20 ml isopropylalkohol i autoklaven.

Autoklavens indhold hældes ud på en Büchner-tragt, skylles tre gange med 0,5 l hexan og tørres under reduceret tryk ved 50 °C. Der opsamles 400 g polypropylen, der er uopløseligt i hexan, hvilket svarer til en katalytisk aktivitet på 1941 g polypropylen/time·g TiCl_3 og

til en produktivitet på 3360 g polypropylen/g katalytisk kompleks. I hexanen fra polymerisationen og udvaskningen af polypropylen findes 2 g opløselig polypropylen, hvilket svarer til 0,5% opløselig polypropylen.

Egenskaberne af polypropylenfraktionen, der er uopløselig i hexan, er følgende:

% isotaktisk: 96,2% (beregnet på grundlag af NMR)

$G = 905 \text{ kg/cm}^2$

MFI = 2,8 g/10 min.

PSA = 455 g/dm^3

Middeldiameter af polymerpartiklerne: 400 μm

Fraktionen mellem 250 og 500 μm : 92,6 vægtprocent.

Reaktionsbetingelser lb: i suspension i væskeformig propylen

I en 5 liters autoklav, der på forhånd er tørret og holdt under nitrogentryk, indføres under gennemblæsning af gasformig propylen:

300 mg AlEt_2Cl ,

79,5 mg katalytisk kompleks indeholdende 68,5 mg TiCl_3 ,
hydrogen under et partialtryk på $0,3 \text{ kg/cm}^2$ samt

3 l væskeformig propylen.

Reaktoren holdes på 70 °C under omrøring i 90 minutter. Dernæst afgasses overskydende propylen, og man opsamler den dannede polypropylen svarende til 476 g tør polypropylen.

Aktiviteten α af det katalytiske kompleks er 4630 og produktiviteten 6.000 g polypropylen/g katalytisk kompleks.

PSA for polypropylen er 448 g/dm^3 .

Stivhedsmodulet ved torsion G er 700 kg/cm^2 , og MFI er $0,7 \text{ g/10 min.}$

EKSEMPEL 2 - 5 (tabel 1)

I disse eksempler varieres indeholdet af EDIA af det katalytiske kompleks.

EKSEMPEL 2

Fremstillingen af det reducerede faste stof udføres som i eksempel 1. $6,08 \text{ g}$ af det således fremstillede faste stof suspenderes i 110 ml af en opløsning af EDIA i hexan indeholdende 78 g EDIA/l fortyndingsmiddel (hexan).

Suspensionen omrøres i 100 min. ved 25°C . Dernæst separeres det opnåede faste stof fra og vaskes 5 gange med 50 ml hexan ved 25°C . Det behandlede faststof omrøres dernæst i 2 timer ved 40°C i 100 ml TiCl_3 . Dernæst fjernes TiCl_4 , og det katalytiske kompleks vaskes 5 gange med 50 ml hexan. Der opnås 5 g katalytisk kompleks med en violet farve, hvis sammensætning og egenskaber ved polymerisation med propylen efter betingelserne 1 a er angivet i tabel 1.

EKSEMPEL 3

Fremstillingen af reduceret fast stof og behandlingen med EDIA udføres som i eksempel 1.

20 g fast stof omrøres i 55 ml af en opløsning af 20 volumenprocent TiCl_4 i isodecan i 2 timer ved 80°C . Det katalytiske kompleks separeres fra reaktionsmediet og vaskes 5 gange med 100 ml tør hexan. Det tørres dernæst, og man opsamler $17,9 \text{ g}$ katalytisk kompleks. Sammen-

sætningen og de katalytiske egenskaber ved polymerisation af propylen ifølge betingelserne 1 a er angivet i tabel 1.

EKSEMPEL 4

8 g behandlet fast stof omrøres i en opløsning bestående af 50 ml hexan, 35 ml TiCl_4 og 10 ml EDIA i 2 timer ved 65 °C. Det opnåede katalytiske kompleks isoleres som ovenfor. Der opsamles 6,5 g katalytisk kompleks med violet farve. Dets sammensætning og dets katalytiske egenskaber ved polymerisation af propylen ifølge betingelserne 1 a er angivet i tabel 1.

EKSEMPEL 5

Det reducerede faste stof udfældes og varmebehandles før behandlingen med EDIA som i eksempel 1. Dernæst separeres det reducerede faste stof fra reaktionsmediet uden efterfølgende vask og tørring. Det reducerede faste stof omrøres dernæst i en opløsnings indeholdende 1700 ml hexan og 270 ml EDIA i 1 time ved 35 °C. Det opnåede faste stof separeres dernæst fra væskemediet uden yderligere udvaskning. Det faste stof omrøres dernæst i en opløsning indeholdende 500 ml hexan og 350 ml TiCl_3 i 2 timer ved 65 °C. Derpå frasepareres det opnåede katalytiske kompleks og vaskes 5 gange med 500 ml hexan, hvorpå det tørres. Der opsamles 240 g katalytisk kompleks. Sammensætningen og de katalytiske egenskaber ved polymerisation af propylen efter betingelserne 1 a er angivet i tabel 1.

EKSEMPEL 6 og 7 (tabel 1)

I disse eksempler varieres aluminiumindholdet i det katalytiske kompleks.

EKSEMPEL 6

Det reducerede faste stof udhældes og behandles som beskrevet i eksempel 1. Dernæst separeres det fra reaktionsmediet og vaskes 8 gange med 500 ml hexan ved 50 °C, hvorefter det omrøres i en opløsning indeholdende 1700 ml hexan og 250 ml EDIA i 1 time og 30 minutter ved 35 °C. Det opnåede behandlede faste stof separeres fra reaktionsmediet og vaskes 5 gange med 1500 ml hexan ved 50 °C.

Reaktionen med TiCl_4 udføres som i eksempel 5. Der opsamles 235 g tørt katalytisk kompleks, hvis sammensætning og katalytiske egenskaber ved polymerisation af propylen efter betingelserne 1 a er angivet i tabel 1.

EKSEMPEL 7

Det katalytiske kompleks opnås på samme måde som i eksempel 1, dog med undtagelse af varmebehandlingen ved fremstillingen af det reducerede faste stof. Denne behandling udføres her ved 65 °C i 30 minutter. Sammensætningen og egenskaberne af det katalytiske kompleks ved polymerisation af propylen er angivet i tabel 1.

EKSEMPEL 8 - 10

Disse eksempler viser virkningen af at variere den specifikke overflade i det katalytiske kompleks. For hvert af nedennævnte eksempler er i tabel 1 angivet sammensætning og katalytiske egenskaber ved polymerisation af propylen efter betingelserne 1 a.

EKSEMPEL 8

Fremstillingen af det reducerede faste stof og dets

behandling med EDIA udføres efter betingelserne i eksempel 1.

60 g behandlet fast stof omrøres i 150 ml af en opløsning af 30 volumenprocent TiCl_4 i hexan i 2 timer ved 50 °C. Det katalytiske kompleks isoleres som i de foregående eksempler. Der opsamles 54,5 g tørt katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 9

45 g behandlet fast stof fremstillet som i eksempel 1 omrøres i 100 ml ren TiCl_4 ved 70 °C. Overskydende TiCl_4 fjernes, og det opnåede katalytiske kompleks vaskes 5 gange med 100 ml hexan. Der opnås 36,7 g katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 10

42,5 g reduceret fast stof fremstillet som i eksempel 1 omrøres i en opløsning indeholdende 172 ml hexan og 35 ml EDIA i 1 time ved 65 °C. Efter afkøling af denne suspension til stuetemperatur tilsættes 120 ml ren TiCl_4 , og suspensionen omrøres i 2 timer ved 65 °C. Det opnåede katalytiske kompleks separeres fra det flydende reaktionsmedium og vaskes 5 gange med 100 ml hexan. Der opnås 37 g tørt krystallinsk kompleks.

EKSEMPEL 11 - 14 (tabel 2)

I disse eksempler varieres betingelserne for fremstilling af det reducerede faste stof. For hvert af nedenævnte eksempler er der i tabel 2 angivet sammensætningen og de katalytiske egenskaber af det faste katalytiske kompleks ved polymerisation af propylen efter betingelserne i a.

EKSEMPEL 11

Det reducerede faste stof fremstilles efter betingelserne i eksempel 1. Dog er udfældningstemperaturen her 7 °C.

6,6 g af det opnåede reducerede stof omrøres i 50 ml hexan og 6,8 ml EDIA, hvilket svarer til 1,17 mol EDIA pr. mol TiCl_3 , i 100 min. ved 25 °C. Det opnåede behandlede faste stof vaskes dernæst 3 gange med 50 ml hexan. Hexanen fjernes, og det behandlede faste stof omrøres i 50 ml TiCl_4 ved 40 °C i 3 timer. Overskydende TiCl_4 fjernes, og det opnåede katalytiske kompleks vaskes med hexan, før alt TiCl_4 fjernes. Der opsamles 4,5 g katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 12

I en 6 liter reaktor forsynet med omrører med 2 skovle, der drejer med 160 omdrejninger pr. minut, indføres under en inert atmosfære 750 ml hexan og 500 TiCl_4 . Denne opløsning, indeholdende 40 volumenprocent TiCl_4 , afkøles til 0,5 °C. Efter 3 timer tilsættes en opløsning bestående af 570 ml AlEt_2Cl og 1500 ml hexan holdt på en temperatur på 0,5 °C.

Efter tilsætning af sidstnævnte opløsning foregår fremstillingen af det reducerede faste stof og det behandlede faste stof som i eksempel 1. Det behandlede faste stof vaskes imidlertid ikke med hexan som i eksempel 1, men separeres blot fra reaktionsmediet.

Omdannelsen af det behandlede faste stof til katalytisk kompleks udføres ved at omsætte med 2,2 l af en 40 volumenprocent hexan- TiCl_4 -opløsning ved 65 °C i 2 timer. Dernæst fjernes overskydende TiCl_4 , og det opnåede faste

katalytiske kompleks udvaskes 5 gange med 2 l hexan ved 65 °C og tørres ved 50 °C ved gennemblæsning med tør nitrogen. Der opsamles 780 g tørt katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 13

Det reducerede faste stof udfældes som i eksempel 1, og i stedet for at udføre varmebehandlingen ved 65 °C udfører man denne ved at lade det reducerede faste stof ligge i reaktionsmediet ved 25 °C i 400 timer. Dernæst isoleres det reducerede faste stof fra reaktionsmediet og vaskes med hexan. Behandlingen med EDIA samt reaktionen med TiCl_4 udføres som i eksempel 1.

EKSEMPEL 14

Det reducerede faste stof udfældes som i eksempel 1, men der anvendes isodecan som fortyndingsmiddel, og varmebehandlingen udføres ved omrøring i 3 timer ved 90 °C. Det reducerede faste stof separeres fra reaktionsmediet, vaskes med hexan som i eksempel 1 og tørres. I dette reducerede faste stof foreligger TiCl_3 i det væsentlige på krystallinsk δ -form. Efterfølgende fremstilling af det katalytiske kompleks udføres som i eksempel 1.

EKSEMPLER 15 - 20 (tabel 3)

For alle disse eksempler gælder det, at det reducerede faste stof er fremstillet efter betingelserne i eksempel 1. Omdannelsen af reduceret fast stof til behandlet fast stof er for alle disse eksempler udført i 1 time ved 35 °C. Imidlertid er det molære forhold mellem komplexdanner og TiCl_3 , dvs. koncentrationen af komplexdanner i fortyndingsmidlet forskelligt for hvert eksempel.

Reaktionen mellem det behandlede faste stof og TiCl_4 , den sidste udvaskning med hexan og tørringen udføres efter betingelserne i eksempel 1. Som følge heraf beskrives i eksemplerne 15 - 20 nedenfor kun de parametre, der har relation til koncentrationen af de reaktanter, der fører til det behandlede faste stof. For disse eksempler er de katalytiske egenskaber ved polymerisationen efter betingelserne 1 a angivet i tabel 3.

EKSEMPEL 15

58 g reduceret fast stof omrøres i 259 ml af en opløsning af EDIA indeholdende 98,5 g EDIA pr. liter hexan.

EKSEMPEL 16

46,8 g reduceret fast stof omrøres i 197 ml af en opløsning af EDIA indeholdende 219 g EDIA pr. liter hexan.

EKSEMPEL 17

7,25 g reduceret fast stof omrøres i 112 ml af en opløsning af 93,7 g EDIA pr. liter hexan.

EKSEMPEL 18

3,95 g reduceret fast stof omrøres i 52,8 ml af en opløsning indeholdende 44 g di-n-butylether pr. liter hexan.

EKSEMPEL 19

45 g reduceret fast stof omrøres i 292,5 ml af en opløsning indeholdende 71 g di-n-butyldisulfid pr. liter hexan.

EKSEMPEL 20

53,5 g reduceret fast stof omrøres i 364 ml af en opløs-

ning indeholdende 182 g di-n-butylsulfid pr. liter hexan.

EKSEMPEL 21 - 28

Disse eksempler illustrerer fremstillingen af det katalytiske kompleks ud fra behandlet fast stof under forskellige omstændigheder. I alle eksemplerne er det behandlede faste stof fremstillet på samme måde som i eksempel 1. For hvert af disse eksempler er sammensætningen og egenskaberne af det katalytiske kompleks samt resultaterne af polymerisationen af propylen efter betingelserne 1 a angivet i tabel 4 og 5.

EKSEMPEL 21 - 24 (tabel 4)

I disse eksempler omdannes det behandlede faste stof til katalytisk kompleks ved indvirkning af ufortyndet flydende TiCl_4 .

I eksemplerne 21 og 22 udføres omsætningen mellem behandlet fast stof og TiCl_4 ved 40 °C i 3 timer.

3 g behandlet fast stof omrøres i 300 ml TiCl_4 i eksempel 21, og 100 g behandlet fast stof omrøres i 200 ml TiCl_4 i eksempel 22. Efter reaktion med TiCl_4 separeres det katalytiske kompleks fra reaktionsmediet og vaskes 5 gange med 25 ml hexan i eksempel 21 og 500 ml hexan i eksempel 22. Derefter tørres kompleksene.

I eksempel 23 omrøres 32 g behandlet fast stof i 24 timer ved 20 °C i 100 ml TiCl_4 . Dernæst separeres det faste katalytiske kompleks fra reaktionsmediet og vaskes 5 gange med 100 ml hexan, hvorefter det tørres.

I eksempel 24 omrøres 35,5 g behandlet fast stof i 1 time ved 90 °C i 100 ml TiCl_4 . Dernæst fortsætter fremstillingen af katalytisk kompleks som i eksempel 23.

EKSEMPEL 25 - 28 (tabel 5)

I disse eksempler omdannes det behandlede faste stof til katalytisk kompleks ved indvirkning af fortyndet TiCl_4 i et inert fortyndingsmiddel. Efter omsætning med TiCl_4 under nedennævnte betingelser separeres det faste katalytiske kompleks i hvert eksempel fra reaktionsmediet og vaskes adskillige gange med hexan, hvorefter det tørres.

EKSEMPEL 29 - 34 (tabel 6)

Disse eksempler er sammenligningseksempler. Som katalytisk element anvendes TiCl_3 fremstillet ved reduktion af TiCl_4 med aluminium efterfulgt af en knusning. Dette gælder for eksemplerne 29 - 33 (TiCl_3 AA solgt af Stauffer), og TiCl_3 fremstillet ved reduktion af TiCl_4 ved hjælp af hydrogen efterfulgt af en knusning anvendes som katalysator i eksempel 34 (TiCl_3 HA solgt af Stauffer). For hvert af disse eksempler er egenskaberne af de katalytiske elementer vurderet ved polymerisation af propylen efter betingelserne la og er angivet i tabel 6.

Til sammenligning er i tabel 7 angivet røntgendiffraktionslinierne målt ved hjælp af et focuserende goniometer forsynet med monochromator. Denne sammenligning er foretaget med eksemplerne 1, 33 og 34.

Man konstaterer, at for de katalytiske elementer i ek-

semplerne 1 og 34 er positionen af den femte linie identisk og svarer til en gitterafstand på $d = 1,772 \text{ \AA}$.

Dernæst finder man i overensstemmelse med det høje indhold af aluminium i det katalytiske element i eksempel 29 en forskydning af denne linie svarende til gitterafstanden på $d = 1,761 \text{ \AA}$.

Endvidere er bredderne ved den halve højde af visse linier angivet i tabel 7, og især er linien svarende til gitterafstanden ($d = 5,85 \text{ \AA}$) mindre for de katalytiske elementer ifølge eksempel 29 og 34 end for det omhandlede katalytiske kompleks ifølge eksempel 1.

Endvidere konstateres der i tabel 7 en langt større maksimal intensitet af visse linier for det katalytiske kompleks i eksempel 1, især for linien svarende til en gitterafstand på $d = 2,71 \text{ \AA}$ i forhold til de katalytiske elementer i eksemplerne 29 og 34.

EKSEMPEL 29 - 31

Disse eksempler angår anvendelse af den første type TiCl_3 -katalysator (TiCl_3AA).

EKSEMPEL 29

Dette eksempel skal sammenlignes med eksempel 1 med hensyn til den katalytiske aktivitet og den mængde polypropylen, der er opløselig i hexan. Det konstateres, at det katalytiske kompleks ifølge eksempel 1 er den kendte katalysator langt overlegen.

EKSEMPEL 30

Der indføres separat i polymerisationsmediet en mængde

EDIA svarende til den, der er indeholdt i det katalytiske kompleks i eksempel 1.

EKSEMPEL 31

Der indføres separat i polymerisationsmediet en mængde EDIA, der er lidt større end den, der anvendes i eksempel 30. Det viser sig, at de katalytiske egenskaber bliver ringere.

EKSEMPEL 32 - 34

I eksemplerne 32 og 34 er det katalytiske element opnået ved henholdsvis at anvende $TiCl_3$ af den første type (AA) og af den anden type (HA), hvorhos omdannelsesbetingelserne for reduceret fast stof til behandlet fast stof er som i eksempel 1.

I eksempel 33 er det faste stof opnået i eksempel 32 endvidere blevet underkastet en reaktion med $TiCl_4$ ved betingelserne i eksempel 1.

Alle disse eksempler viser, at de omhandlede katalytiske komplekser er de kendte katalysatorer langt overlegne.

EKSEMPEL 35 og 36 (tabel 8)

Disse eksempler er givet som sammenligningseksempler.

I eksempel 35 anvendes som katalytisk element ved polymerisationen ifølge betingelserne 1 a, det reducerede faste stof fremstillet i eksempel 1.

I eksempel 36 anvendes ligeledes reduceret fast stof fra eksempel 1 som katalytisk element, men man tilsæt-

ter endvidere EDIA til polymerisationsmediet.

Tabel 8

Eksempel nr.	Al/Ti i katalytisk element	mol EDIA pr. mol TiCl_3 sat til polymeri- sationsmediet	α	% opløseligt
35	0,46	0	325	23,4
36	0,46	48	383	38

Disse eksempler viser, at det reducerede faste stof anvendt som katalytisk element i fravær eller nærværelse af EDIA ved polymerisationen har katalytiske egenskaber, der er langt dårligere end de katalytiske egenskaber for kompleksene ifølge den foreliggende opfindelse.

EKSEMPEL 37

Som katalytisk element anvendes det "behandlede faste stof" fremstillet som i eksempel 1 (tabel 9) ved polymerisation under betingelse 1 a.

Tabel 9

Eksempel nr.	$\frac{\text{C}}{\text{Ti}}$	$\frac{\text{Al}}{\text{Ti}}$	α	% opløseligt
37	0,181	0,096	277	61

Det eksempel viser, at det behandlede faste stof udgør en meget dårlig katalysator i sammenligning med det katalytiske kompleks ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 38 - 40

Disse eksempler er sammeligningseksempler.

For hvert eksempel er sammensætningen og de katalytiske egenskaber ved polymerisation af polypropylen efter betingelserne 1 a i eksempel 1 angivet i tabel 10.

EKSEMPEL 38

11,5 g reduceret fast stof fremstillet som i eksempel 1 omrøres i 50 ml TiCl_4 i 3 timer ved 40 °C. Dernæst fjernes overskydende TiCl_4 , og det opnåede produkt vaskes med hexan. Efter tørring anvendes det faste stof som katalysator.

EKSEMPEL 39

Det faste katalytiske element opnået i eksempel 38 behandles dernæst med EDIA ifølge betingelserne i eksempel 1. Det behandlede faste stof vaskes med hexan og tørres. Det anvendes herefter som katalysator.

EKSEMPEL 40

9,1 g behandlet fast stof fremstillet som i eksempel 1 indføres under inert atmosfære i en 100 ml kolbe. Denne kolbe holdes under en inert atmosfære og sættes i 15 minutter i et termostatbad ved 120 °C. Det opnåede produkt anvendes herefter som katalysator.

Tabel 10

Eks. nr.	$\frac{\text{Al}}{\text{Ti}}$	$\frac{\text{C}}{\text{Ti}}$	S	α	% opløseligt	PSA
38	0,29	0	5	205	31	332
39	-	0	-	200	25	340
40	0,09	0	2	130	8,5	390

Det konstateres, at de katalytiske elementer opnået efter betingelserne i eksemplerne 38 - 40 har sammensætninger og egenskaber (specifik overflade), der er meget forskellige fra de katalytiske komplekser ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 41 og 42

Disse eksempler angår kontinuerlig polymerisation af propylen. I eksempel 41 anvender man det katalytiske kompleks fra eksempel 1.

I en 312 liter reaktor forsynet med en varmekappe, hvorved man kan holde en temperatur på 70 °C, og med en omrører indføres følgende:

16,5 kg/time fortyndingsmiddel (hexan)

23,4 kg/time propylen til opnåelse af et molforhold

$\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_6\text{H}_{14}$ på 0,51,

2,14 g/time katalytisk kompleks, dvs. 1,85 g/time TiCl_3 og AlEt_2Cl som aktivator i en mængde på 107 mg Al/kg hexan til opnåelse af et molforhold $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ samt hydrogen i en mængde på 0,022 volumenprocent i forhold

til propylen. Der konstateres et forbrug af hydrogen ved udgangen af reaktoren på 88 mg/time.

Middelopholdstiden i reaktoren er 5 timer, og man opnår således en produktion på 15 kg tørt produkt pr. time. Under disse betingelser har man i reaktoren suspenderet 237 g fast stof pr. liter suspension, svarende til 376 g fast stof pr. kg suspension.

Omdannelsesgraden af propylen er 64%.

Ved udgangen af reaktoren strippes hexan og uomsat propylen med vand.

I tabel 11 er angivet produktiviteten af det katalytiske kompleks ved denne kontinuerlige polymerisation udtrykt i g polypropylen/g TiCl_3 , og endvidere er angivet de fysiske karakteristika for den opnåede polypropylen.

I eksempel 42 (sammenligningseksempel) har man anvendt det katalytiske element i eksempel 29 (TiCl_3 fremstillet ved reduktion af TiCl_4 med aluminium og derefter knust). Man har anvendt de samme betingelser med hensyn til tid, temperatur og koncentration af propylen med hensyn til katalytisk system (katalytor + AlEt_2Cl) som anvendt i eksempel 41.

Produktiviteten og polypropylenets egenskaber er angivet i tabel 11.

Det konstateres, at produktiviteten af det katalytiske kompleks ifølge opfindelsen er langt bedre end produktiviteten af det katalytiske element, der sammenlignes med. Titanindholdet i polymeren er som konsekvens heraf langt mindre.

Egenskaberne af polypropylen er ligeledes bedre i eksempel 41. Især er isotakciteten langt højere.

Polymerpulveret har en kornstørrelsesfordeling, der er snævrere i eksempel 41.

Tabel 11

Eks. nr.	Produk- tivitet	Ti ppm	G	MFI	% iso- taktisk	PSA	Middeldiameter af polymerpar- tikler / μ m
41	8400	37	748	1,2	94,6	426	600
42	2400	125	650	2,5	89	257	370

EKSEMPEL 43

Dette eksempel angår fremstilling af polypropylen, der er slagfast ved lav temperatur, ved hjælp af det katalytiske kompleks i eksempel 1 i nærværelse af AlEt_2Cl som aktivator.

For at fremstille denne polymer polymeriserer man først propylen og dernæst fortsætter man uden at isolere den dannede polymer og uden at ødelægge katalysatoren med en copolymerisation mellem ethylen og propylen. Der opnås således en blok-polymer.

I en 5 liter autoklav indføres i følgende rækkefølge:

900 mg AlEt_2Cl (7,45 mmol)

1 liter hexan og

174 mg af det katalytiske kompleks fra eksempel 1, hvilket

svarer til 150 mg TiCl_3 eller 0,975 mmol til opnåelse af et molforhold $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ på 7,6.

Polymerisationsmediet opvarmes til 60 °C, og man indfører hydrogen under et partialtryk på 0,8 kg absolut/cm². Dernæst indføres propylen, indtil det totale tryk er 11,25 kg/cm², til opnåelse af et molforhold $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_{14} = 0,5$.

Dette tryk og denne temperatur holdes konstant i 3 timer under omrøring. Herefter afgasses propylen, indtil der opnås et effektivt tryk på 0,325 kg/cm² ved 60 °C.

Herefter indføres ethylen for at bringe trykket op til 1,15 kg/cm², og copolymerisationen fortsætter i 100 minutter. Herefter standses copolymerisationen ved afgasning og tilsætning af 5 ml vandfri ethanol.

Autoklaven afkøles, og man opsamler blok-copolymeren ved filtrering og tørring under reduceret tryk. Der opsamles 471 g polymer, og i hexanen opsamles 11 g polymer efter afdampning.

Produktiviteten af det katalytiske kompleks ved denne copolymerisation er på 3,140 g copolymer/g TiCl_3 , og den fraktion polymer, der er opløselig, er 2,3% i forhold til den totale mængde dannet polymer.

Blok-copolymerens karakteristika er angivet nedenfor:

G 827 kg/cm²

MFI 1,1 dg/min.

PSA 402 g/dm³

Glasovergangstemperaturen efter norm ASTM D 746-64 T :

-6 °C.

Indholdet af C_2H_4 i copolymeren bestemt ved NMR andrager

12 vægt-%.

Smeltepunktet målt ved differentiell termisk analyse:

Blok- C_3 : 167 °C

Blok- C_2C_3 : 124 °C.

EKSEMPEL 44

Polymerisation af buten

I en 3 liter autoklav af rustfrit stål, der er tør og gennemblæst med nitrogen, indføres successivt:

6 mmol $AlEt_2Cl$,

500 ml tør hexan og

346 mg fast katalytisk kompleks fremstillet ifølge eksempel 1, hvilket svarer til 1,95 mmol $TiCl_3$.

Det molære forhold $AlEt_2Cl/TiCl_3$ er således ca. 3.

Autoklaven opvarmes til 60 °C under omrøring, hvorefter man påsætter et hydrogentryk på 1 kg/cm², hvorefter der indføres 50 ml buten.

Efter 90 minutter afgasses den resterende buten, og der opsamles 23 g polybuten. Udbyttet er ca. 77 vægtprocent.

TABEL 1

Eksem- pel nr.	$\frac{C}{Ti}$	$\frac{A1}{Ti}$	S	α	% oplø- seligt	Uopløseligt		
						G	MFI	PSA
2	0,0094	0,081	79	610	5	843	3,5	403
3	0,0108	0,051	117	760	2,2	817	3,7	420
4	0,0975	0,055	151	1610	2,7	901	3,8	381
5	0,109	0,097	140	1347	2,7	968	3,8	390
6	0,026	0,0078	183	1260	1,1	832	2,4	430
7	0,089	0,18	162	1300	3,5	792	2	302
8	0,042	0,101	95	1235	4,4	888	3,3	358
9	0,049	0,08	151	1351	2,8	840	4,4	438
10	0,062	0,046	205	1656	1,2	768	1,2	479

TABEL 2

Eksem- nr.	$\frac{C}{Ti}$	$\frac{A1}{Ti}$	α	% oplø- seligt	Uopløseligt		
					G	MFI	PSA
11	0,035	0,143	754	3,6	743	3,2	350
12	0,091	0,035	1520	1,8	905	2,0	386
13	0,01	0,08	800	2	800	2	400
14	0,03	0,08	523	6,2	866	4,5	339

TABEL 3

Eksempel nr.	Fremstilling af behandlet fast stof			Karakteristika for katalytisk kompleks				Egenskaber af katalytisk kompleks		
	Komplexbinder	Anvendt C/Ti	Mol TiCl_3 pr. liter fortyndingsmiddel	C/Ti	Al/Ti	S	α	% opløseligt	Uopløseligt G	Uopløseligt MFI PSA
15	diiso-	0,54	1,16	0,031	0,066	163	848	1,2	701	1,4 507
16	amyl-	0,96	1,44	0,056	-	158	1305	2,2	800	3,2 359
17	ether	1,77	0,33	-	0,05	-	1160	7	757	3,1 364
18	di-n-butylether	0,93	3,64	0,029	0,033	-	827	1,8	773	4,4 348
19	dibutyl-	0,62	0,77	0,0465	0,042	117	350	2,2	819	1,8 500
20	sulfid	1,51	0,82	0,0535	0,06	110	460	1,02	857	3,7 400

TABEL 4

Eks. nr.	g behandlet stof liter TiCl_4	Tempera- tur °C	Tid (timer)	$\frac{C}{Ti}$	S	α	% oplø- seligt	Uopløseligt	
								G	MFI PSA
21	10	40	3	0,056	146	1146	2,8	781	3,9 414
22	500	40	3	0,03	-	1179	3,0	801	3,6 387
23	320	20	24	0,038	131	835	1,9	776	3,8 410
24	355	90	1	0,027	118	505	3	922	5,1 352

TABEL 5

Eks. nr.	Reaktion med TiCl_4				Katalytisk komplex				% oplø- seligt	α	Uopløseligt		
	g behand- let stof l opløsn.	Tempe- ratur °C	Tid (timer)	% volumen TiCl_4 i opløsn.	$\frac{\text{C}}{\text{Ti}}$	$\frac{\text{Al}}{\text{Ti}}$	S				G	MFI	PSA
25	86	65	0,5	28,6	0,054	0,048	172		3,5	770	660	4,6	495
26	89	65	3	28,6	0,045	0,023	156		1,6	900	767	4,0	490
27	148	80	1	20	0,034	0,054	123		2,2	760	817	3,7	420
28	208	80	1	50	0,030	-	150		2,3	828	855	5,9	460

TABEL 6

Eksempel nr.	Karakteristika for katalytisk element			EDIA (væskeformig) tilsat polymere- risationsmediet mol EDIA/mol TiCl_3	α	% oplø- seligt
	$\frac{\text{C}}{\text{Ti}}$	$\frac{\text{Al}}{\text{Ti}}$	S			
29	0	0,33	56	0	320	9
30	0	0,33	-	0,03	352	7,8
31	0	0,33	-	0,6	410	33,4
32	0,043	0,32	55	0	435	14
33	0,008	0,185	62	0	362	8,3
34	0,005	0	-	0	88	15

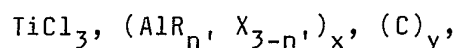
TABEL 7

Eksempel nr.	1						29						34					
	5,85	5,27	2,97	2,71	1,772	1,696	5,85	5,24	2,94	2,66	1,761	1,698	5,90	5,27	2,94	2,67	1,772	1,705
Gitterafstand A																		
In-te-gre-ret værdi	50	44	13	100	34	15	58	28	15	100	30	14	63	39	23	100	34	16
Maksimal værdi	93	58	26	133	100	27	238	62	50	98	100	26	238	55	60	93	100	29
Bredden af linien ved den halve højde $\angle 2 \theta$ i grader	1,69	2,36	1,67	2,09	0,90	1,31	0,81	1,28	1,04	3,84	1,06	1,80	0,71	1,95	0,87	2,96	0,84	1,55

148422

P a t e n t k r a v :

1. Fast katalytisk kompleks på basis af $TiCl_3$ og til brug ved stereospecifik polymerisation af β -olefiner, k e n d e t e g n e t ved, at det er i form af i det væsentlige sfæriske micropartikler med en cellulær struktur således, at partiklernes totale porøsitet er større end $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ og deres specifikke overflade er større end $75 \text{ m}^2/\text{g}$, og ved, at partiklerne har en kemisk sammensætning svarende til den almene formel:

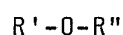


hvor R betegner en carbonhydridgruppe med 1 - 18 carbonatomer, X betegner halogen, fortrinsvis chlor, n' er et vilkårligt tal således, at $0 \leq n' \leq 2$, C er en komplexdannende forbindelse valgt blandt forbindelser med de almene formler $R'-O-R''$ og $R'-S-R''$, hvor R' og R'' er alkylgrupper med 1 - 15 C-atomer, x er et vilkårligt tal, der er mindre end 0,30, og y er et vilkårligt tal, der er større end 0,001.

2. Katalytisk kompleks ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den totale porøsitet er større end $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ og den specifikke overflade større end $125 \text{ m}^2/\text{g}$.

3. Katalytisk kompleks ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den specifikke overflade er 150 - 200 m^2/g .

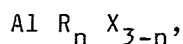
4. Katalytisk kompleks ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte komplexdanner er valgt blandt forbindelser med den almene formel:



hvor R' og R'' betegner carbonhydridgrupper med 2 - 8 carbonatomer.

5. Fremgangsmåde til fremstilling af et fast katalytisk kompleks ifølge krav 1, **k e n d e t e g n e t** ved, at man

a) reducerer $TiCl_4$, fortrinsvis i nærvær af et fortyndingsmiddel, og fortrinsvis ved $-100 - 30\text{ }^{\circ}C$, ved hjælp af et reduktionsmiddel med den almene formel:



hvor R betegner et carbonhydrid med 1 - 18 carbonatomer, X betegner halogen, fortrinsvis chlor, og n er et vilkårligt tal således, at $0 \leq n \leq 3$, hvorpå det således opnåede reducerede faste stof om ønsket underkastes en varmebehandling i dannelsesmediet ved en temperatur på $20 - 120\text{ }^{\circ}C$,

b) behandler det således opnåede reducerede faste stof, fortrinsvis ved en temperatur på $0 - 80\text{ }^{\circ}C$ i mere end fem minutter, med en komplexdanner valgt blandt forbindelser med de almene formler $R'-O-R''$ og $R'-S-R''$, hvor R' og R'' er alkylgrupper med 1 - 15 C-atomer, fortrinsvis i nærvær af et inert fortyndingsmiddel, i en sådan mængde, at indholdet af reduceret fast stof er 0,03 - 4 mol $TiCl_3$ pr. liter fortyndingsmiddel, idet mængden af komplexdanneren er 0,1 - 2,5 mol pr. mol $TiCl_3$,

c) omsætter det således opnåede og behandlede faste stof med $TiCl_4$, eventuelt i nærvær af et inert fortyndingsmiddel i en sådan mængde, at koncentrationen af $TiCl_4$ er større end 15 volumenprocent, fortrinsvis ved en temperatur på $-30 - 100\text{ }^{\circ}C$, især $40 - 80\text{ }^{\circ}C$, og

d) separerer det således opnåede katalytiske kompleks fra reaktionsmediet.

Fremdragne publikationer:

CA patent nr. 764414.

