
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8200953**

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het polymeriseren tot hoge-smeltindexpolyalkenen en daarbij toegepaste polymerisatiekatalysatoren.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C08F 110/00, C08F 4/62.
- ⑦1 Aanvrager: National Petro Chemicals Corporation te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8200953.
- ②2 Ingediend 8 maart 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 13 maart 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 243677 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 oktober 1982.

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

Werkwijze voor het polymeriseren tot hoge-smeltindexpolyalkenen en daarbij toegepaste polymerisatiekatalysatoren.

De uitvinding heeft betrekking op het polymeriseren van alkenen en meer in het bijzonder op een werkwijze en een katalysator voor het bereiden van polymeren met zeer hoge smeltindex.

5 Amerikaans octrooischrift 2.892.826 beschrijft een polymerisatie van alkenen bij aanwezigheid van diboraan, andere boorhydriden of lagere booralkylverbindingen geadsorbeerd of geabsorbeerd op een oxyde van de groep VA.

10 Het gebruik van chroomverbindingen bij de polymerisatie van alkenen is bekend. Amerikaans octrooischriften 2.825.721 en 2.951.816 beschrijven het gebruik van CrO_3 op een drager van een anorganisch materiaal zoals silica, alumina of combinaties van silica en alumina en geactiveerd door verhitten in reducerende atmosferen voor het polymeriseren van alkenen. Als echter een katalysatorstelsel van dit type wordt toegepast bij technieken zoals de welbekende deeltjesvormwerk-
15 wijze, zijn de verkregen harsen ofschoon geschikt voor vele toepassingen, ongeschikt voor andere vanwege een gebrek in bepaalde eigenschappen zoals de smeltindex.

20 Pogingen zijn gedaan om de eigenschappen van polyalkenen bereid met toepassing van door warmte geactiveerde chroomkatalysatoren op drager te verbeteren door toevoeging van verschillende verbindingen aan het chromoxyde op dragers voor de thermische activering daarvan. Zo openbaart Amerikaans octrooischrift 3.484.428 het toevoegen van boranen of alkyl-gesubstitueerde boranen aan zodanige katalysatoren en Amerikaans octrooischrift 3.780.011 heeft betrekking op het gebruik
25 van alkylesters van boor.

Het is ook bekend andere chroomverbindingen als katalysatoren voor de polymerisatie van alkenen te gebruiken. Dergelijke verbindingen omvatten verschillende silylchromaat- en polyalicyclische chromaatesters als b.v. beschreven in de Amerikaanse octrooischriften

3.324.095; 3.324.101; 3.642.749; en 3.704,287. Het gebruik van fosfor bevattende chromaatesters in alkeenpolymerisatiekatalysatoren is ook geopenbaard in het eerder vermelde Amerikaanse octrooischrift 3.704,287 alsmede in Amerikaanse octrooischriften 3.474.080 en 3.985.676. Andere zodanige katalysatoren zijn beschreven in Amerikaans octrooischrift 4.100.104. Amerikaans octrooischrift 4.118.340 claimt katalysatoren omvattend reactieproducten van chroomtrioxyde en een organoboraanverbinding zoals triëthylboraan.

Bepaalde van deze katalytische materialen kunnen worden toegepast in coördinatiekatalysatorsystemen van het Ziegler-type of met drager alleen of gecombineerd met metallische of organometallische reductiemiddelen zoals b.v. trialkylaluminiumverbindingen of alkylboranen. Katalysatorsystemen omvattend chroomverbindingkatalysatoren en organometallische reductiemiddelen op drager, in het bijzonder organoaluminiumverbindingen zijn b.v. beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.324.101; 3.642.749; 3.704.287; 3.806.500; 3.985.676; en 4.100.104.

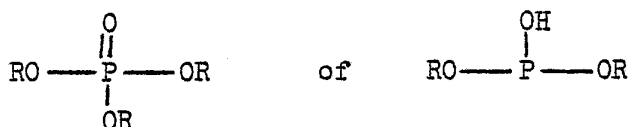
Het is ook geopenbaard in de Amerikaanse octrooischriften 3.984.351 en 4.049.896 dat de eigenschappen van alkeenpolymeren b.v. de smeltindices, sterk kunnen worden verbeterd door gebruik van een katalysator bereid door afzetten van chroom en aluminiumverbindingen op een anorganisch dragermateriaal gevolgd door thermisch activeren van de samenstelling op drager in een niet-reducerende, bij voorkeur zuurstof bevattende atmosfeer bij een temperatuur van ongeveer 300°C tot de ontledingstemperatuur van de drager. Het verkregen materiaal bij voorkeur gecombineerd met een metallisch en/of niet-metallisch reductiemiddel, b.v. een trialkylboraan, verschaft een katalysatorsysteem waarmee polymeren kunnen worden bereid die verbeterde vloeieigenschappen bezitten en beter op afschuivende krachten reageren behalve dat zij verbeterde smeltindices hebben.

B.v. openbaart Amerikaans octrooischrift 4.184.028 een werkwijze voor het polymeriseren van α -alkenen door een dergelijk alkeen in aanraking te brengen met een thermisch geactiveerd katalysatorsysteem met daarop afgezet een vast dragermateriaal met oppervlaktehydroxylgroepen, een organofosforylchroomreactieproduct van chroomtrioxyde en

8200953

boraanverbinding aan het geactiveerde materiaal worden toegevoegd. Meer in het bijzonder kan het thermisch geactiveerde materiaal op drager worden verkregen door het laten reageren van chroomtrioxyde met een organofosforverbinding met de formule

5



10

waarin R is alkyl, aralkyl, aryl, cycloalkyl of waterstof, doch tenminste één R anders is dan waterstof. De organoboraan bevattende oplossing kan ook andere boranen omvatten zoals triëthylboor (TEB) of alkylaluminiumverbindingen zoals triisobutylaluminium (TIBAL) of triethylaluminium (TEA).

15

Het alkylboraan of de alkylaluminiumverbinding wordt gemengd met de organoboraanverbinding alvorens laatstgenoemde met het dragermateriaal wordt gecombineerd.

20

Ofschoon enigszins hogere smeltindices in het algemeen zijn verbonden met hogere boor tot chroom, B/Cr-verhoudingen, lopen de produktiviteitsnelheden hiermede niet evenzo parallel. In Amerikaans octrooischrift 4.252.926 werd een verbetering in smeltindices bereikt met het gebruik van een alkylboraan dat vooraf was behandeld met waterstof bij verhoogde temperaturen en druk. Door gebruik van de onderhavige uitvinding zijn de polymeersmeltindices echter verhoogd met 100% en meer vergeleken met de polymeren bereid met de werkwijzen en katalysator beschreven in Amerikaans octrooischrift 4.252.926.

25

De anorganische dragermaterialen geschikt bij de onderhavige uitvinding, omvatten die normaliter toegepast voor chroomkatalysatoren op drager gebruikt bij alkeenpolymerisaties, b.v. die beschreven in Amerikaans octrooischrift 2.825.721. Typisch zijn deze dragermaterialen anorganische oxyden van silica, alumina, silica-aluminamengsels, thoria, zirkonia en vergelijkbare oxyden die poreus zijn, een middelmatig oppervlaktegebied hebben en aan de oppervlakte hydroxylgroepen bezitten. Geprefereerde dragermaterialen zijn silicaxerogelen of xerogelen die silica als het hoofdbestanddeel bevatten. Bijzonder geprefereerd zijn de silicaxerogelen beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.652.214; 3.652.215; 3.652.216; 3.978.002 en 4.053.565.

35

Deze silicaxerogelen bezitten een oppervlaktegebied van ongeveer 200 tot ongeveer 500 m²/g en een poriënvolume groter dan ongeveer 2,0 cm³/g, waarvan het grootste deel wordt verschaft door poriën met porieëndiameters in het gebied van ongeveer 300 tot ongeveer 600 Å.

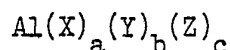
5 De bij de onderhavige uitvinding bruikbare chroom-bevattende verbindingen zijn die welke zijn geopenbaard in Amerikaans octrooischrift 3.985.676 en die het reactieproduct van chroomtrioxyde met een organofosforverbinding omvatten. De organofosforverbinding en het chroomtrioxyde worden verenigd in een geschikt inert oplosmiddel b.v. cyclohexaan, n-hexaan, methyleenchloride, koolstoftetrachloride enz. Bij deze trap van de bereiding van het katalysatorsysteem wordt het vaste CrO₃ gesuspenderd in het oplosmiddel en de organofosforverbinding toegevoegd. Over een bepaalde tijdsperiode b.v. ongeveer 1 uur, volgt de reactie tussen de verbindingen en het chroomtrioxyde verdwijnt. Gedurende deze periode wordt de oplossing roodachtigbruin van kleur. Zij wordt gewoonlijk eenvoudig gefiltreerd om de afwezigheid van onomgezette vast CrO₃ te garanderen. Onder de organofosforverbindingen die met het chroomtrioxyde kunnen reageren voor het verschaffen van de hier vermelde organofosforylchroomverbindingen zijn de triorganofosfaten en diorganofosfaten, waaronder zodanige verbindingen als trifenylfosfaat, tributylfosfaat, triëthylfosfaat, trioctylfosfaat, trimethylfosfaat enz. Ook geschikt zijn het mono(-diwaterstof)fosfaat of fosfiet en di(waterstof)fosfaatderivaten (waaronder ter illustratie monobutylfosfaat, dibutylfosfaat en monoëthylfosfiet) en deze materialen kunnen uiteraard mengsels omvatten. Organofosforylchroomreactieproducten worden ook gevormd met zodanige op fosforus gebaseerde verbindingen als fenylfosforzuur, diëthylethylfosfonaat en trioctylfosfineoxyde. Geprefereerde organofosforverbindingen kunnen worden voorgesteld door de formule



waarin R is alkyl, aralkyl, aryl, cycloalkyl of waterstof. De geprefereerde organofosforverbindingen zijn trialkylfosfaten zoals triëthylfosfaat.

35 Aluminiumverbindingen die eventueel bij de onderhavige uitvin-

ding kunnen worden toegepast, kunnen worden voorgesteld door de formule



5 waarin X is R, Y is OR, en Z is H of een halogeen; a is 0 - 3, b is 0 - 3, c is 0 - 3 en $a + b + c = 3$; en R is een alkyl- of arylgroep met 1 - 8 koolstofatomen.

Voorbeelden van dergelijke aluminiumverbindingen omvatten aluminiumalkoxyden zoals aluminium-sec-butoxyde, ethylaluminiummethoxyde, methylaluminiumpropoxyde, diethylaluminiummethoxyde, diisobutylaluminiummethoxyde, enz.; alkyl of arylaluminiumhalogeniden zoals diethylaluminiumchloride; arylaluminiumverbindingen zoals trifenylaluminium, aryloxyaluminiumverbindingen zoals aluminiumfenoxyde en gemengde aryl-, alkyl- en aryloxy-, alkylaluminiumverbindingen.

15 De nieuwe katalysatoren volgens de uitvinding kunnen worden bereid door de organofosforylchromverbinding en eventueel de aluminiumverbinding af te zetten op de anorganische drager op elke geschikte wijze zoals door opdammen of impregneren van de drager met oplossingen van de organofosforylchromverbinding en de aluminiumverbinding in een geschikt inert oplosmiddel dat normaliter een watervrij organisch oplosmiddel is. Dergelijke organische oplosmiddelen omvatten 20 alifatische, cycloalkyl- en alkarylkoolwaterstoffen en de halogeenderivaten daarvan. ^{Een}geprefereerd organisch oplosmiddel is dichloormethaan. De organofosforylchromverbindingen kunnen eerst op de drager worden aangebracht of de aluminiumverbinding kan eerst worden aangebracht 25 of de chrom- en aluminiumverbindingen kunnen tezamen worden aangebracht. Volgens de gebruikelijke methode van katalysatorbereiding wordt de drager eerst geïmpregneerd met de chrom bevattende verbinding en daarna met de (eventueel) aluminiumverbinding.

De werkzaamste katalysatoren zijn gebleken die te zijn, welke 30 de chromverbinding bevatten in een hoeveelheid zodanig, dat de gewichtshoeveelheid Cr gebaseerd op het gewicht van de drager, ongeveer 0,25 - 2,5% bedraagt en bij voorkeur ongeveer 0,5 - 1,25% ofschoon hoeveelheden buiten deze grenzen nog werkzame katalysatoren opleveren. De aluminiumverbinding dient te worden toegevoegd in voldoende hoeveelheden 35 heden voor het verschaffen van ongeveer 0,1 - 10 gew.% aluminium, ge-

8200953

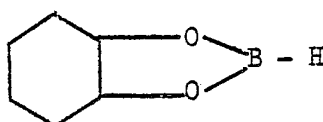
baseerd op het gewicht van de drager en bij voorkeur ongeveer 0,5 - 5,5% afschoon andere hoeveelheden buiten deze gebieden kunnen worden toegepast voor het bereiden van werkzame katalysatoren.

5 Nadat de chroom bevattende verbinding en de aluminiumverbinding zijn afgezet op de anorganische drager, wordt de drager verhit in een niet-reducerende atmosfeer, bij voorkeur in een zuurstof bevattende atmosfeer bij een temperatuur boven ongeveer 300°C tot de ontledings-temperatuur van de drager. Typisch worden de verbindingen op drager verhit bij een temperatuur van ongeveer 500 - 1000°C. De verhittings-
10 tijd kan variëren b.v. afhankelijk van de toegepaste temperatuur van een half uur of korter tot 50 uren of meer. Normaliter wordt verhit over een periode van 2 - 12 uren. De niet-reducerende atmosfeer die bij voorkeur lucht is of een ander zuurstof bevattend gas, dient droog te zijn en dient bij voorkeur te worden gedroogd tot enkele de-
15 len per miljoen (dpm) water voor het verkrijgen van maximale katalysatoractiviteit. Typisch wordt bij deze werkwijze toegepaste lucht gedroogd tot minder dan 2 - 3 dpm water.

De volgende organoboraneen zijn geprefereerd bij de onderhavige uitvinding:

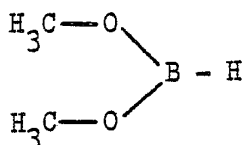
20

catecholboraan

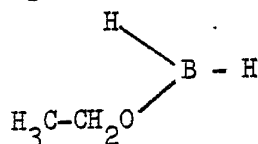


25

dimethoxyboraan

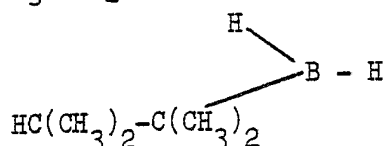


ethoxyboraan

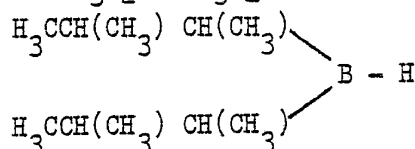


30

hexylboraan



disiamylboraan



35

Het uitgekozen organoboraan wordt eventueel gecombineerd in oplossing

met een ander boraan zoals TEB, of met een alkylaluminiumverbinding zoals triisobutylaluminium of triëthylaluminium en daarna aangebracht op de thermisch behandelde organofosforylchromiumverbinding op drager en eventueel een aluminiumverbinding als eerst beschreven. Een combinatie van deze componenten kan geschieden vóór toevoer van de katalysator aan een alkeenpolymerisatiereactor of de componenten kunnen gescheiden aan de alkeenpolymerisatiereactor worden toegevoerd waarna menging daarin plaats vindt.

Bij het bepalen van de hoeveelheid organoboraanverbinding (en eventueel alkylboraan) ten opzichte van de hoeveelheid chromiumverbinding, toegepast in het katalysatorsysteem volgens de uitvinding, zijn tamelijk ruime grenzen toelaatbaar, doch enkele richtlijnen zijn opgesteld die zich verdragen met een goede opbrengst, gunstige polymeereigenschappen en economisch gebruik van materialen. Zo zijn bij gebruik van catecholboraan tezamen met eventueel TEB en een hoeveelheid chromiumverbinding voldoende voor het opleveren van ongeveer 1 gew.% Cr van de drager, de beneden vermelde parameters representatief. De atoomverhouding zijn gebaseerd op een berekening van het boor in de oplossing versus het chromiumgehalte aanwezig in de chromiumverbinding op de drager.

Gebaseerd op een katalysatormengsel, bevattend ongeveer 1 gew.% Cr, gebaseerd op het gewicht van de drager, is de geprefereerde totale hoeveelheid boraan bevattende verbindingen de hoeveelheid die voldoende is voor het leveren van een B/Cr atoomverhouding van ongeveer 2,7/1. Het geprefereerde gebied van atoomverhoudingen van B tot Cr is van ongeveer 0,1/1 tot ongeveer 10/1. De totaal praktische grenzen in termen van een B/Cr verhouding zijn van ongeveer 0,01/1 tot ongeveer 20/1.

Met betrekking tot eventuele aluminium bevattende componenten gebaseerd op een katalysatormengsel dat ongeveer 1 gew.% Cr van de drager bevat, is de geprefereerde hoeveelheid voor gebruik daarmee b.v. triisobutylaluminium ongeveer 11,4 gew.% en gelijkwaardig aan een Al/Cr atoomverhouding van ongeveer 3/1. Het geprefereerde gebied van atoomverhoudingen van Al tot Cr is van ongeveer 0,5/1 tot ongeveer 8/1 of van ongeveer 1,9 gew.% tot ongeveer 30 gew.% triisobutylaluminium.

De totale werkzame grenzen van het triisobutylaluminium in termen van

Al/Cr atoomverhouding lopen van ongeveer 0,1/1 tot ongeveer 20/1 en in termen van gewicht van ongeveer 0,4% tot ongeveer 75 gew.%.

Dezelfde overwegingen en methoden zijn betrokken bij de dubbele activeringsmethode voor het bereiden van de katalysatoren als boven
5 vermeld met uitzondering dat de aluminiumverbinding eerst wordt afgezet op de drager en thermisch geactiveerd, gevolgd door het afzetten en activeren van de chroomverbinding. Typisch wordt de met de aluminiumverbinding beklede drager thermisch geactiveerd bij temperaturen van
10 ongeveer 90 tot ongeveer 1100°C, bij voorkeur van ongeveer 260 tot ongeveer 820°C en wordt de activering voltooid door het behandelen van de met de chroomverbinding beklede drager op een temperatuur in het gebied van ongeveer 430 tot ongeveer 1100°C, waarbij de beste resultaten zijn verkregen door activeren bij temperaturen van ongeveer 850 tot 1000°C.

15 Als boven vermeld zijn de katalysatormengsels volgens de uitvinding geschikt voor gebruik bij de conventionele alkeenpolymerisatie- en copolymerisatiemethoden in het bijzonder voor α -alkenen met 2 - 8 koolstofatomen zoals etheen, propheen, buteen en mengsels daarvan welke polymerisaties worden uitgevoerd onder de algemeen op dit gebied
20 toegepaste temperatuurs- en drukomstandigheden, b.v. temperaturen van ongeveer 40°C tot ongeveer 200°C en bij voorkeur van ongeveer 70 - 110°C en drukken van 14 - 70 kg/cm² en bij voorkeur van 21 - 56 kg/cm² en worden toegepast bij suspensie of deeltjesvormmethoden.

Waterstof kan aan de reactiezone worden toegevoerd als modifi-
25 ceermiddel b.v. bij een partiële druk van 2,1 - 8,4 kg/cm² en verdient aanbeveling voor het optimaliseren van de resultaten.

Een reeks alkeenpolymerisaties, waarvan de resultaten beneden
zijn vermeld, werd uitgevoerd om het vermogen van de nieuwe katalysa-
t orsystemen van de onderhavige uitvinding om polymeren met zeer hoge
30 smeltindices te produceren aan te tonen. De polymerisaties werden uit-
gevoerd in een geroerde autoclaaf onder toepassing van isobutaan als verdunningsmiddel. De katalysator wordt toegevoegd tezamen met het isobutaanoplosmiddel aan een geroerde autoclaaf van 3,785 liter. De inhoud van de geroerde autoclaaf wordt dan verhit op de polymerisatie-
35 temperatuur, d.w.z. 88 - 108°C. Waterstof, indien gebruikt, wordt toe-

gevoegd en daarna wordt het etheen toegevoerd ter verkrijging van een 10 mol-%'s concentratie in de vloeistoffase op welk moment de totale druk ongeveer 29,75 - 31,85 kg/cm² bedraagt. De polymerisatie begint nagenoeg onmiddellijk als wordt opgemerkt door het etheen komend van
5 de etheentoevoer naar de reactor. Na ongeveer 1 uur polymeriseren wordt de reactie beëindigd door dumpen van de reactorinhoud in een drukaflaatsysteem. De smeltindex (M.I.) van de bereide polymeren werd bepaald onder toepassing van ASTM D-1238 (conditie E).

De bij de polymerisatieproeven toegepaste katalysatoren werden
10 bereid overeenkomstig onderstaande katalysatorbereidingsmethoden.

Katalysatorsysteembereidingsmethode:

A. Polypor silicaxerogel met een poriënvolume van ongeveer 2,5 cm³/g bereid overeenkomstig Amerikaans octrooischrift 3.652.215 werd toegevoegd aan een 2000 cm³ driehalzige rondbodemkolf voorzien van een
15 roerder, stikstoftoevoer en y-buis met watercondensor. Een stikstof-atmosfeer werd gedurende de bekledingsbewerking gehandhaafd. Daarna werd dichloromethaan aan de het silicagel bevattende kolf toegevoegd en roeren werd gestart om een gelijkmatige bevochtiging van het gel te garanderen. Een dichloromethaanoplossing van het reactieproduct van
20 CrO₃ en triëthylfosfaat bereid als beschreven in Amerikaans octrooischrift 3.985.676 werd daarna in de kolf gebracht in een voldoende hoeveelheid om een droog beklede katalysator te geven die ongeveer 1 gew.% Cr bevatte. Bovenstaande vloeistof werd verwijderd door filteren en het beklede gel werd gedroogd in een roterende verdamper
25 bij 60°C en met 73,66 cm Hg vacuum.

B. Dichloormethaan werd toegevoegd aan een soortgelijke kolf als toegepast in trap A en onder handhaven van een stikstofatmosfeer werd begonnen met roeren. Aan de kolf werd toegevoegd de chroomsamenstelling op drager bereid in trap A boven. Een oplossing van dichloormethaan en aluminium-sec-butoxyde werd bereid in een drukegaliserende
30 druppeltrechter en de trechter werd bevestigd aan de geroerde kolf. De aluminium-sec-butoxydeoplossing werd geleidelijk in de kolf gebracht met een debiet van 10 g oplossing per minuut. Nadat de toevoeging van de oplossing was voltooid werd de suspensie in de kolf geroerd gedurende ongeveer 1 uur. De bovenstaande vloeistof werd ver-
35

wijderd door filtreren en het beklede gel werd gedroogd in een roterende verdamper bij temperaturen tot ongeveer 60°C en 73,66 cm Hg vacuum. De toegevoegde hoeveelheid aluminiumverbinding is afhankelijk van de hoeveelheid aluminium (in %) gewenst voor de bereiding van alkeenpolymeren met specifieke eigenschappen nodig voor bepaalde eindtoepassingen.

C. Om de katalysatorsamenstelling bereid volgens trap B thermisch te activeren werd de katalysator drager gebracht in een cilindrisch vat en gefluidiseerd met droge lucht bij 6 cm lineaire snelheid/ minuut onder verhitten op een temperatuur van 900°C en op deze temperatuur 6 uren gehandhaafd. De geactiveerde katalysator op drager werd gewonnen als een poeder.

D. Onafhankelijk van bovenstaande methode werd een 28,349 g serumflesje met stop gedroogd in een oven en doorstroomd met N₂. Een 15 gew.-%'s oplossing van TEB in hexaan werd uitgewogen in het doorstroomde flesje. Aan deze oplossing werd een bekende hoeveelheid catecholboraan (vloeibaar) toegevoegd onder toepassing van een naald en een spuitje. Gebaseerd op de gewichten van catecholboraan en 15% TEB kunnen de mol-verhoudingen van catecholboraan tot TEB worden berekend. In tabel A zijn de toegepaste oplossingen van catecholboraan/TEB vermeld met hun gewichten en percentages.

Tabel A

Catecholboraan/TEB oplossingen					
Oplos- sing No.	g 15% TEB	g catechol- boraan	% TEB	% catechol- boraan	catecholboraan (mol)/TEB
1	6,95	1,15	12,8	14,2	0,90
2	45,0	4,72	13,6	9,5	0,57
3	15,2	1,1	14,0	6,8	0,40
4	19,1	0,82	14,4	4,1	0,23
5	17,2	0,37	14,7	2,1	0,12

De als boven bereide oplossingen werden toegevoegd aan de polymerisatiereactor met de katalysatorcomponent op drager onder vorming van een katalysatorsysteem.

Tabel B toont het vermogen van het catecholboraan/TEB-systeem polymeren met hoge smeltindex te vormen bij reactoromstandigheden van

8200953

99°C en 2,1 kg/cm² H₂.

Tabel B

Effect van catecholboraan/TEB-katalysatorsysteem op smeltindex van verkregen polymeer.

5	Oplos- sing No.	Catecholboraan/ TEB	Productiviteit (g PE/g kat-uur)	MI	HLMI	MIR
	1	0,90	290	86	2408	27,7
	2	0,57	214	81	1860	22,7
10	3	0,40	214	80	2090	26,0
	—	TEB	522	9,1	743	81,8

Reactoromstandigheden:

Temperatuur: 99°C

H₂ : 2,1 kg/cm²

15 etheen : 10 mol-%

B/Cr-verhouding: 3/1, gebaseerd op TEB

Katalysatoractivering: 899°C gedurende 6 uren.

Als catecholboraan aanwezig was in het katalysatorsysteem werden constant smeltindices van 80 - 86 verkregen. Deze smeltindices zijn aanzienlijk hoger dan de standaardproef onder toepassing van TEB
20 alleen. Voorts waren bij gebruik van de catecholboraanoplossingen de polymeersmeltindexverhoudingen (MIR) veel lager dan de standaard TEB-polymerisaties wat wees op een nauwe molecuulgewichtsverdeling (MWD).

25 Verdere polymerisaties werden uitgevoerd onder toepassing van oplossingen met catecholboraan/TEB-mol-verhoudingen die naar verhouding lager waren. De resultaten van deze proeven, waarbij de reactor-temperatuur 88°C was, worden getoond in tabel C.

Tabel C

Effect van catecholboraan/TEB-katalysatorsysteem op smeltindex van verkregen polymeer

30	Oplossing No.	Catecholboraan/ TEB	H ₂ (kg/cm ²)	Productiviteit (g PE/g kat.-uur)	MI	HLMI	MIR
	4	0,23	2,1	210	16	1049	62,8
	4	0,23	8,4	141	63	2816	44
35	5	0,12	2,1	297	14	1373	96

8200953

Tabel C (vervolg)

5	0,12	8,4	264	55	2968	53
—	TEB	2,1	547	1,3	209	155

Reactoromstandigheden:

5 Temperatuur: 88°C
 B/Cr-verhouding: 3/1 gebaseerd op TEB
 Etheen : 10 mol-%

Katalysatoractivering: ongeveer 482°C gedurende 6 uren.

10 Hoge smeltindices werden verkregen zelfs met de lage verhoudin-
 gen catecholboraan/TEB en weer werden lagere MIR-waarden verkregen
 wijzend op nauwere MWD-waarden met het gebruik van de catecholboraan-
 oplossingen.

15 Combinatietoevoegsels voor katalysatorsystemen die polymeren met
 hoge smeltindices geven door gebruik van de hierin beschreven organo-
 boraanverbindingen zijn niet beperkt tot alkylboranen, maar kunnen
 ook alkylaluminiumverbindingen bevatten zoals triisobutylaluminium
 (TIBAL) en triëthylaluminium (TEA). Dienovereenkomstig werden verdere
 polymerisatieproeven uitgevoerd onder toepassing van dezelfde kataly-
 20 sator op drager als beschreven in de trappen A - C boven, doch met
 toevoegseloplossingen bereid met alkylaluminiumverbindingen volgens de
 methode vermeld in trap D.

Tabel D

Catecholboraan/TIBAL-oplossingen

Oplossing No.	g 15% TIBAL	g catecholboraan in oplossing	% TIBAL	% catechol- boraan	catecholbo- raan/TIBAL
6	12,6	0,24	13,4	1,7	0,21
7	12,4	0,14	14,0	1,1	0,13
8	12,6	0,063	14,6	0,49	0,055

30 Tabel D toont de bereide oplossingen van catecholboraan/TIBAL
 met hun gewichten en percentages. Deze oplossingen werden in de polyme-
 risatiereactor gebracht tezamen met de katalysatorcomponent op drager
 onder vorming van het katalysatorsysteem. De resultaten van polymerisa-
 tieproeven bij reactoromstandigheden van 88°C en een H₂-druk van 2,1
 kg/cm² worden getoond in tabel E.

Tabel E

Effect van catecholboraan/TIBAL-katalysatorsysteem op smeltindex van verkregen polymeer

Oplossing No.	Catecholboraan/TIBAL	Productiviteit (g PE/g kat.-uur)	MI	HLMI	MIR	
5	6	0,21	292	3,1	309	99
	7	0,13	359	7,7	678	88
	8	0,055	461	3,4	289	85
	---	TIBAL	733	0,59	64	109
10	---	TEB	547	1,3	202	155

Reactoromstandigheden:

Temperatuur: 88°C

Al/Cr-verhouding: ongeveer 3/1

H₂ : 2,1 kg/cm²

15 Etheen : 10 mol-%

Katalysatoractivering: ongeveer 482°C gedurende 6 uren

Tabel E toont dat zelfs catecholboraan/TIBAL-oplossingen met lage concentraties aan catecholboraan polymeer geven met een betrekkelijk hogere smeltindex dan polymeren bereid onder toepassing van 15% TIBAL of 15% TEB-oplossingen in het katalysatorsysteem.

Catecholboraan/TEA (triëthylaluminium)-oplossingen werden bereid voor gebruik in het hierin beschreven katalysatorsysteem overeenkomstig de waarde getoond in tabel F.

Tabel F

Oplossing No.	g 25% TEA	g catecholboraan	% TEA	% catecholboraan	catecholboraan/TEA	
25	9	11,1	0,055	24,3	0,48	0,019
	10	14,0	0,081	24,2	0,56	0,022
	11	10,7	0,161	22,9	13,8	0,057

30 Polymerisatiereactoromstandigheden en verkregen polymere eigenschappen worden getoond in tabel G.

Tabel G

Evaluatie van catecholboraan/TEA-oplossingen als modificeermiddelen.

Oplossing No.	catecholboraan/TEA	H ₂ (kg/cm ²)	Productiviteit (g PE/g kat.-uur)	MI	MIR	
5	9	0,019	2,1	610	1,2	108
	10	0,022	2,1	620	2,0	98
			8,4	628	28,8	59
	11	0,057	2,1	527	6,3	86
10			8,4	572	9,6	92

Reactoromstandigheden:

Temperatuur: 88°C

Al/Cr-verhouding: ongeveer 3/1

Etheen : 10 mol-%

15 Katalysatoractivering: ongeveer 482°C gedurende 6 uren.

Ofschoon het mechanisme dat verantwoordelijk is voor de vorming van dergelijke polymeren met hoge smeltindex onder toepassing van het onderhavige systeem niet bekend is, resulteert het gebruik van organoboraanverbindingen van het hierin beschreven type in polymeren die steeds hogere smeltindices bezitten. Bij proeven uitgevoerd onder toepassing van thexylboraanoplossingen, werden polymeren met significant toegenomen smeltindices bij polymerisatiereacties gevormd gelijk aan die boven getoond. Deze resultaten zijn vermeld in tabel H.

Tabel H

25 Evaluatie van thexylboraanoplossingen als modificeermiddelen

Boorverbinding	H ₂ (kg/cm ²)	Productiviteit (g PE/g kat.-uur)	MI	HLMI	MIR
thexylboraan	2,1	501	2,4	360	150
	8,4	382	12,3	1316	107
thexylboraan/TEB(1)	2,1	324	3,3	462	140
	8,4	318	2,1	269	128
TEB	2,1	364	0,60	102	170
	8,4	286	1,14	170	149

35 (1) Mengsel van thexylboraan/TEB bij mol-verhoudingen van 1/1.

Reactoromstandigheden:

Temperatuur: 88°C

Etheen : 10 mol-%

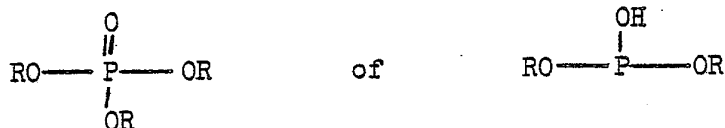
Katalysatoractivering: ca. 482°C gedurende 6 uren.

- 5 De polymerisatiesystemen met toepassing van de thexylboraan bevattende verbindingen leverden polymeren met een smeltindex ongeveer tweemaal zo groot als de TEB-oplossing en in één geval was de smeltindex 10-maal groter voor het polymeer bereid met gebruik van thexylboraan.

C o n c l u s i e s :

=====

1. Werkwijze voor het polymeriseren van een alkeen ter verschaffing van een polyalkeen met hoge smeltindex, met het kenmerk, dat men het alkeen in aanraking brengt met een katalysatorsysteem verkregen door thermisch activeren van een organofosforylchromiumverbinding op drager
5 verkregen door de reactie van chromtrioxyde met een organofosforus-verbinding met de formule



10 waarin R is alkyl, aralkyl, aryl, cycloalkyl of waterstof, doch tenminste één R anders is dan waterstof, en combineren van het thermisch geactiveerde materiaal op drager met een smeltindex verhogende hoeveelheid van tenminste één organoboraankatalysatormodificeermiddel met de formule



20 waarin m en n elk 0 of 1 zijn, R₁ en R₂ elk een hydrocarbylgroep met 1 - 10 koolstofatomen of één van R₁ en R₂ is waterstof, of R₁ en R₂ tezamen een hydrocarbylgroep met 2 - 10 koolstofatomen vormen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het organoboraan wordt gekozen uit catecholboraan, dimethoxyboraan, ethoxyboraan, thexylboraan of diïsoamylboraan.

3. Werkwijze volgens conclusies 1 - 2, met het kenmerk, dat de katalysator ook wordt bereid met een andere boraanverbinding gekozen uit
25 de alkylboranen.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat genoemde alkylboraanverbinding triëthylboraan is.

5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk, dat de katalysator ook wordt bereid met een alkylaluminiumverbinding.
30

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de alkylaluminiumverbinding triëthylaluminium of triïsobutylaluminium is.

7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 6, met het kenmerk, dat het katalysatorsysteem is aangebracht op een drager van silicagel of alumina.

8. Werkwijze volgens conclusies 1 - 7, met het kenmerk, dat het alleen etheen is.

5 9. Werkwijze volgens conclusies 1 - 8, met het kenmerk, dat de polymerisatie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van waterstof.

10. Katalysatorsysteem verkregen door thermisch activeren van een organofosforylchromiumverbinding op drager verkregen door reactie van chromtrioxyde met een organofosforusverbinding met de formule



waarin R is alkyl, aralkyl, aryl, cycloalkyl of waterstof, doch tenminste één R anders is dan waterstof, en combineren van het thermisch geactiveerde materiaal op drager met een smeltindex verhogende hoeveelheid van tenminste één organoboraankatalysatormodificeermiddel met de formule



waarin m en n elk 0 of 1 zijn, R₁ en R₂ elk een hydrocarbylgroep met 1 - 10 koolstofatomen voorstellen of één van R₁ en R₂ is waterstof of R₁ en R₂ tezamen een hydrocarbylgroep met 2 - 10 koolstofatomen voorstellen.

25 11. Katalysatorsysteem volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het organoboraan is gekozen uit catecholboraan, dimethoxyboraan, ethoxyboraan, hexylboraan of disiamylboraan.

30 12. Katalysatorsysteem volgens conclusies 10 - 11, met het kenmerk, dat de katalysator ook is bereid met een andere boraanverbinding gekozen uit de alkylboranen.

13. Katalysatorsysteem volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat genoemde alkylboraanverbinding triëthylboraan is.

14. Katalysatorsysteem volgens conclusie 10 - 13, met het kenmerk, dat de katalysator ook is bereid met een alkylaluminiumverbinding.

35 15. Katalysatorsysteem volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de

alkylaluminiumverbinding triëthylaluminium of triisobutylaluminium is.
16. Katalysatorsysteem volgens conclusies 10 - 15, met het kenmerk,
dat het katalysatorsysteem is aangebracht op een drager van silicagel
of alumina.

8200953