Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **7905445**

Nederland (19) **NL**

(54) **Polymerisatiekatalysator, polymerisatiewerkwijze onder toepassing daarvan en werkwijze voor het bereiden van de katalysator.**

(51) Int.Cl³.: C08F10/00, C08F4/62.

(71) Aanvrager: National Petro Chemicals Corporation te New York.

(74) Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuyperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 7905445.

(22) Ingediend 12 juli 1979.

(32) Voorrang vanaf 7 augustus 1978.

(33) Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 931598 .

(23) - -

(61) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 11 februari 1980.

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

NATIONAL PETRO CHEMICALS CORPORATION, New York, New York, Ver.St.v. Amerika

Polymerisatiekatalysator, polymerisatiewerkwijze onder toepassing daarvan en werkwijze voor het bereiden van de katalysator.

In het Amerikaans octrooischrift 2.892.826 wordt een werkwijze beschreven voor het polymeriseren van alkenen bij aanwezigheid van diboraan of andere boriumhydriden, of lage alkylboriumverbindingen, geadsorbeerd of geabsorbeerd op een oxyde van een metaal uit de groep Va van het Periodiek Systeem.

In de Amerikaanse octrooischriften 2.825.721 en 2.951.816 wordt de toepassing beschreven van CrO_3 op een anorganische drager zoals siliciumoxyde, aluminiumoxyde of combinaties van siliciumoxyde en aluminiumoxyde, en geactiveerd door verhitten in een reducerende atmosfeer, voor het polymeriseren van alkenen. Bij toepassing van een dergelijke katalysator bijvoorbeeld voor de zogenoemde suspensiepolymerisatie, laten de eigenschappen van de ontstane polymeren echter te wensen over, in het bijzonder ten aanzien van de smeltindex.

Om de eigenschappen van polyalkenen verkregen door polymerisatie onder toepassing van warmte-geactiveerd chroomoxyde op een drager te verbeteren, is voorgesteld om verschillende verbindingen toe te voegen aan het chroomoxyde op de drager alvorens de katalysator te activeren door verhitten. Zo is in het Amerikaans octrooischrift 3.484.428 voorgesteld om boranen of alkyl-gesubstitueerde boranen toe te voegen, en in het Amerikaanse octrooischrift 3.780.011 om alkylesters van borium toe te voegen.

Behalve chroomverbindingen worden ook andere katalysatoren voor het polymeriseren van alkenen gebruikt. Dergelijke verbindingen omvatten verschillende silylchromaat en polyalicyclische chromaatesters zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.324.095, 3.324.101, 3.642.749 en 3.704.287. In laatstgenoemd Amerikaans octrooischrift en in de Amerikaanse octrooischriften 3.474.080 en 3.985.676 wordt ook de toepassing beschreven van fosfor-bevattende chromaatesters bij het

polymeriseren van alkenen. Andere katalysatoren van deze soort zijn beschreven in de Amerikaanse octrooiaanvrage nr. 759.213 (13 januari 1977). In de Amerikaanse octrooiaanvrage nr. 693.803 wordt een katalysator beschreven die bestaat uit het reactieproduct van chroomtrioxyde en een organoboraatverbinding bijvoorbeeld triethylboraat.

Sommige van deze katalysatoren kunnen worden toegepast in coördinatie-katalysatorsystemen van het Ziegler-type, hetzij op een drager hetzij alleen of in combinatie met een reducerende metaalverbinding of reducerende organometaalverbinding bijvoorbeeld trialkylaluminium of alkylboranen. Katalysatorsystemen die een chroomverbinding op een drager en een reducerende organometaalverbinding, in het bijzonder een organoaluminiumverbinding, bevatten, zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.324.101, 3.642.749, 3.704.287, 3.806.500, 3.985.676 en in de voornoemde Amerikaanse octrooiaanvrage 759.213.

In de Amerikaanse octrooischriften 3.984.351 en 4.049.896 is voorgesteld om de eigenschappen van alkeenpolymeren, in het bijzonder de smeltindex, te verbeteren door toepassing van een katalysator die is bereid door afzetting van chroom- en aluminiumverbindingen op een anorganische drager en het geheel te activeren door verhitten in een niet-reducerende, bij voorkeur zuurstof-bevattende atmosfeer, bij een temperatuur van ongeveer 300° C tot de ontledingstemperatuur van de drager. Polymeren die zijn verkregen onder toepassing van deze katalysator, bij voorkeur in combinatie met een reducerende metaal- en/of niet-metaalverbinding bijvoorbeeld trialkylboraan, bezitten verbeterde stromingseigenschappen en afschuifrespons alsook een verhoogde smeltindex.

Volgens de uitvinding wordt een polymerisatiekatalysator verschaft waarmee polymeren worden verkregen, in het bijzonder polyalkenen, die een verhoogde smeltindex, verbeterde stromingseigenschappen en afschuifrespons naast andere gewenste eigenschappen bezitten.

De polymerisatiekatalysator volgens de uitvinding kan worden bereid door een door verhitten geactiveerde chroomverbinding en eventueel een aluminiumverbinding op een drager te combineren met een gehydrogeneerd alkylboraan, dat wil zeggen een alkylboraan dat is voorbehandeld met waterstof.

Polyalkenen die onder toepassing van de onderhavige

katalysator zijn verkregen, bezitten een verhoogde smeltindex. Bovendien wordt bij hogere B/Cr verhoudingen de smeltindex hoger, hetgeen onverwacht is omdat de katalysatoractiviteit behouden blijft. De smeltindex kan nog meer worden verbeterd door de polymerisatie uit te voeren met waterstof.

De chroomverbinding en eventueel de aluminiumverbinding kunnen op de drager worden afgezet zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.984.351, 3.985.676 en 4.049.896 alvorens te activeren door verhitten, waarna aan het geactiveerde materiaal gehydrogeneerd triethylboraan kan worden toegevoegd.

De katalysator kan als volgt worden bereid:

a) afzetting van een organofosforylchroomverbinding bij voorkeur verkregen door reactie van chroomtrioxyde en een organofosforverbinding met de formule



waarin R waterstof, alkyl, cycloalkyl of aralkyl voorstelt en tenminste één R geen waterstof voorstelt, op een vast anorganisch dragermateriaal,

b) activering door het dragermateriaal met daarop afgezet de organofosforylchroomverbinding en eventueel een aluminiumverbinding, te verhitten bij een temperatuur van meer dan 200°C en beneden de temperatuur waarbij de structuur van de drager wordt aangetast, gedurende een voldoende lange tijd om de katalysator te activeren, en

c) combinatie van het warmte-geactiveerde dragermateriaal van stap b) met een alkylboraan dat van tevoren is behandeld met waterstof.

Bij toepassing van een aluminiumverbinding kan de katalysator worden bereid door eerst de aluminiumverbinding op de drager af te zetten en de drager aan een eerste warmte-activering te onderwerpen, en daarna de chroomverbinding op de drager af te zetten en de drager aan een tweede warmte-activering te onderwerpen zoals beschreven in het Amerikaans octrooischrift 4.100.104, gevolgd door combinatie van de dubbel geactiveerde katalysator met gehydrogeneerd boraan.

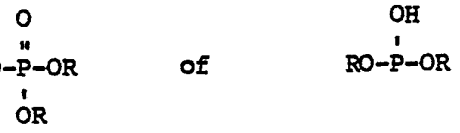
Aangenomen wordt, dat tijdens de bereiding van de katalysator de chroomverbinding en aluminiumverbinding met de hydroxyl-

groepen aan het oppervlak van het anorganisch dragermateriaal reageren. Het is verrassend, dat polyetheen en andere alkeenpolymeren die onder toepassing van de katalysator volgens de uitvinding zijn bereid, een verhoogde smeltindex en verbeterde stroomeigenschappen en afschuifrespons bezitten.

Als anorganisch dragermateriaal kan een materiaal worden gebruikt dat gewoonlijk wordt toegepast voor chroomkatalysatoren op een drager geschikt voor polymerisatie van alkenen zoals beschreven in het Amerikaans octrooischrift 2.825.721. Voorbeelden van geschikte dragermaterialen zijn siliciumoxyde, aluminiumoxyde, mengsels van siliciumoxyde en aluminiumoxyde, thoriumoxyde, zircoonoxyde en soortgelijke poreuze oxyden met een gemiddelde oppervlaktegrootte en hydroxylgroepen aan het oppervlak. Dragermaterialen die de voorkeur hebben zijn siliciumoxyde-xerogels of xerogels die als hoofdbestanddeel siliciumoxyde bevatten. Siliciumoxyde-xerogels met bijzondere voorkeur zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.652.214, 3.652.215, 3.652.216, 3.978.002 en 4.053.565 waarvan de inhoud als hier ingelast wordt beschouwd. Deze siliciumoxyde-xerogelen bezitten een specifiek oppervlak van 200-500 m^2/g en een poriënvolume van meer dan ongeveer 2,0 cm^3/g waarbij het merendeel van de poriën een diameter bezit van 300-600 Å.

Geschikte chroomverbindingen zijn beschreven in het Amerikaans octrooischrift 3.985.676. Deze bestaan uit het reactieproduct van chroomtrioxyde en een organofosforverbinding. De organofosforverbinding en het chroomtrioxyde worden bij elkaar gebracht in een geschikt inert oplosmiddel, bijvoorbeeld methyleenchloride, tetrachloorkoolstof, n-hexaan of cyclohexaan. Bij de bereiding van de katalysator wordt vast chroomtrioxyde in het oplosmiddel gesuspendeerd en wordt de organofosforverbinding toegevoegd. Na een zekere tijd bijvoorbeeld ongeveer 1 uur treedt een reactie tussen de verbindingen op waarbij het chroomtrioxyde verdwijnt onder verkleuring van de oplossing tot roodbruin. Het product wordt verzameld door filtreren om eventueel niet-gereageerd vast chroomtrioxyde te verwijderen. Geschikte organofosforverbinding omvatten di- en tri-organofosfaten bijvoorbeeld trifenylfosfaat, tributylfosfaat, triethylfosfaat, trioctylfosfaat en trimethylfosfaat. Verder zijn geschikt mono-(diwaterstof)fosfaat of fosfiet en di(waterstof)fosfaatderivaten bijvoorbeeld

monobutylfosfaat, dibutylfosfaat en monoethylfosfiet alsmede mengsels daarvan. Verder komen in aanmerking fenylfosforzuur, diethylfosfonaat en trioctylfosfine-oxyde. Organofosforverbindingen die de voorkeur hebben kunnen worden weergegeven met de formule



waarin R waterstof, alkyl, cycloalkyl, aryl of aralkyl voorstelt. Voorkeurs-organofosforverbindingen zijn trialkylfosfaten zoals triethylfosfaat.

Als eventueel toe te passen aluminiumverbindingen kunnen worden gebruikt verbindingen met de formule

$$Al(X)_a(Y)_b(Z)_c$$

waarin X een groep R en Y een groep OR voorstellen waarin R een alkylgroep of arylgroep met 1-8 koolstofatomen voorstelt, Z een waterstofatoom of halogeenatoom voorstelt en a, b en c elk 0-3 zijn waarbij de som van a, b en c gelijk is aan 3.

Voorbeelden van dergelijke aluminiumverbindingen omvatten aluminiumalkoxyden bijvoorbeeld aluminiumsec.butoxyde, ethylaluminiumethoxyde, methylaluminiumpropoxyde, diethylaluminiumethoxyde, en di-isobutylaluminiumoxyde; alkylaluminiumverbindingen bijvoorbeeld triethylaluminium en tri-isobutylaluminium; alkyl- of arylaluminiumhalogeniden bijvoorbeeld diethylaluminiumchloride; arylaluminiumverbindingen bijvoorbeeld difenylaluminium; aryloxyaluminiumverbindingen bijvoorbeeld aluminiumfenoxyde; alsmede mengsels daarvan.

De voorbehandeling van de alkylboraancomponent in de katalysator met waterstof kan worden uitgevoerd door reactie van de boriumverbinding in een geschikt oplosmiddel bijvoorbeeld hexaan met waterstof bij een temperatuur van ongeveer 90-130° C en een druk tussen atmosferisch en ongeveer 700 kPa al dan niet bij aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator. De reactietijd varieert van ongeveer 5 min. tot 8 uren of langer. De hoeveelheid waterstof is zodanig dat in de reactor een druk wordt gehandhaafd bij een aanzienlijke molaire overmaat ten opzichte van het alkylboraan in oplossing, bijvoorbeeld 2,5-6,0:1 H_2/TEB in oplossing. Hoewel de preciese structuur van het hydrogeneringsproduct nog niet is

vastgesteld, brengt de hydrogenering een zodanige structuurverandering in het alkylboraan teweeg dat bij polymerisatie van alkenen de ontstane polyalkenen een aanmerkelijk hogere smeltindex bezitten dan wanneer het alkylboraan (bijvoorbeeld triethylboraan) niet tevoren met waterstof is behandeld.

In Liebigs Ann. Chem., Vol. 644, blz. 111 (1961) wordt de hydrogenering beschreven van trialkylborium bij hoge temperaturen van bijvoorbeeld 140-170° C onder vorming van diboraan (B_2H_6). Aangenomen wordt, dat bij de voorbehandeling van alkylboraan met waterstof volgens de uitvinding weinig diboraan ontstaat omdat, zoals bekend diboraan reageert met etheen tot triethylboraan. Verondersteld wordt daarom, zonder overigens de uitvinding te beperken, dat het reactieproduct verbindingen bevat met tenminste één B-H binding zoals $B_2H_2R_4$, $B_2H_3R_3$, $B_2H_4R_2$, B_2H_5R, dimeren of etheenadducten daarvan.

Het is duidelijk, dat het voorgaande niet alleen betrekking heeft op triethylboraan maar op alkylboranen in het algemeen zoals trimethylboraan, tripropylboraan, tributylboraan, trihexylboraan, tridodecylboraan, tetra-ethylboraan en andere alkylboranen met tot ongeveer 12 koolstofatomen.

De katalysator volgens de uitvinding kan worden bereid door de organofosforylchroomverbinding en eventueel de aluminiumverbinding op een geschikte manier af te zetten op de anorganische drager bijvoorbeeld door bekleden in de dampfase of door de drager te impregneren met een oplossing van de organofosforylchroomverbinding en eventueel de aluminiumverbinding in een geschikt inert oplosmiddel, gewoonlijk een watervrij organisch oplosmiddel. Geschikte organische oplosmiddelen omvatten alifatische, cycloalkyl en alkylarylkoolwaterstoffen en de gehalogeneerde derivaten daarvan. Een voorkeursoplosmiddel is dichloormethaan. De organofosforylchroomverbinding of de aluminiumverbinding kunnen als eerste op de drager worden afgezet maar ook tezamen. Volgens een geschikte uitvoeringsvorm wordt de drager eerst met de chroomverbinding geïmpregneerd en daarna met de eventuele aluminiumverbinding.

Een katalysator die het meest actief is bevat de chroomverbinding in een hoeveelheid van 0,25-2,5 en bij voorkeur ongeveer 0,5-1,25 gew.% berekend als chroom. Katalysatoren die meer of minder

chroomverbinding bevatten zijn echter ook bruikbaar. Het gehalte aluminiumverbinding bedraagt in het algemeen ongever 0,1-10 en bij voorkeur ongeveer 0,5-5,5 gew.% berekend als aluminium. Ook hiervoor geldt dat bij kleinere of grotere hoeveelheden aluminiumverbinding de katalysator nog steeds bruikbaar is.

Nadat de chroomverbinding en eventueel de aluminiumverbinding op de anorganische drager zijn afgezet wordt verhit in een niet-reducerende atmosfeer, bij voorkeur een zuurstof-atmosfeer, bij een temperatuur hoger dan ongeveer 300° C tot de ontledingstemperatuur van de drager, bijvoorbeeld bij een temperatuur van 500-1000° C. De verhittingstijd is afhankelijk van de toegepaste temperatuur en kan variëren van 30 min. of kortere tot 50 uren of langer, maar bedraagt gewoonlijk 2-12 uren. De niet-reducerende atmosfeer, bij voorkeur lucht of een ander zuurstofbevattend gas, dient droog te zijn en bevat bij voorkeur enkele delen per miljoen (ppm) water om een maximale katalysatoractiviteit te bereiken. Bijvoorbeeld wordt lucht met een vochtgehalte van 2-3 ppm gebruikt.

De door warmte geactiveerde organofosforylchroomverbinding en eventueel aluminium-bevattende drager en het voorbehandelde alkylboraan kunnen afzonderlijk of tevoren gecombineerd in de polymerisatiereactor worden gebracht.

De verhouding voorbehandeld alkylboraan en chroomverbinding in de katalysator volgens de uitvinding kan binnen ruime grenzen variëren, maar bedraagt uit oogpunt van opbrengst, polymeereigenschappen en doelmatig gebruik van materialen in het algemeen ongeveer 0,01:1 tot 20:1 atoom % borium en chroom voor triethylboraan, overeenkomend met een gewichtspercentage van ongeveer 0,2-38 % berekend op de drager voor een gehalte chroomverbinding van 1 gew.%. Bij voorkeur bedraagt de hoeveelheid voorbehandeld triethylboraan ongeveer 5 gew.% berekend op de drager voor een gehalte chroomverbinding van 1 gew.%, hetgeen overeenkomt met een atoomverhouding borium en chroom van ongeveer 2,7:1. Meer bij voorkeur bedraagt de atoomverhouding borium en chroom ongeveer 0,1:1 tot 10:1 overeenkomend met een gewichtspercentage voorbehandeld triethylboraan van ongeveer 0,19-19 % voor een gehalte chroomverbinding van 1 gew.% berekend als chroom.

De hoeveelheid aluminiumverbinding voor zover toegepast,

bedraagt voor tri-isobutylaluminium bij voorkeur ongeveer 11,4 gew.% bij een gehalte chroomverbinding van ongeveer 1 gew.% berekend als chroom hetgeen overeenkomt met een atoomverhouding van aluminium en chroom van ongeveer 3:1. Bij voorkeur bedraagt de atoomverhouding aluminium en chroom ongeveer 0,5:1 tot 8:1 overeenkomend met een gehalte tri-isobutylaluminium van ongeveer 1,9-30 gew.%, bij een gehalte chroomverbinding in de drager van ongeveer 1 gew.% berekend als chroom. In het algemeen bedraagt de atoomverhouding aluminium en chroom voor tri-isobutylaluminium ongeveer 0,1:1 tot 20:1, overeenkomend met een hoeveelheid tri-isobutylaluminium op de drager van ongeveer 0,4-75 gew.% bij een gehalte chroomverbinding in de drager van ongeveer 1 gew.% berekend als chroom.

Het bovenstaande geldt ook voor de uitvoeringsvorm van de bereidingswijze van de onderhavige katalysator waarbij twee keer wordt geactiveerd door verhitten, met dien verstande dat eerst de aluminiumverbinding wordt afgezet waarna wordt verhit en daarna de chroomverbinding gevolgd door verhitten. De eerste activering wordt uitgevoerd bij een temperatuur van ongeveer 90-1100° C, bij voorkeur ongever 260-820° C, en de tweede bij een temperatuur van ongeveer 430-1100° C en bij voorkeur ongeveer 850-1000° C.

De katalysator volgens de uitvinding is geschikt voor de polymerisatie van alkenen, in het bijzonder 1-alkenen met 2-8 koolstofatomen bij gebruikelijke temperatuur en druk bijvoorbeeld een temperatuur van ongeveer 40-200° C en bij voorkeur ongeveer 70-110° C, en een druk van ongeveer 1400-7000 en bij voorkeur ongeveer 2100-5600 kPa, zoals toegepast bij suspensiepolymerisatie.

Om optimale resultaten te bereiken wordt de polymerisatie uitgevoerd bij aanwezigheid van waterstof als modificeermiddel bij een partiële druk van bijvoorbeeld ongeveer 210-840 kPa.

In de hierna volgende voorbeelden werden de polymerisaties uitgevoerd in een roerautoclaaf van 3,7 l. De katalysator werd samen met isobutaan als oplosmiddel in de autoclaaf gebracht waarna onder roeren werd verhit tot polymerisatietemperatuur van 88-108° C. Waterstof, voor zover gebruikt, werd ingeleid en daarna etheen tot een hoeveelheid van 10 mol.% in de vloeistoffase. De totale druk in de autoclaaf bedroeg toen ongeveer 3000-3200 kPa. De polymerisatie trad bijna onmiddellijk in

zoals viel af te lezen op de etheentoevoer. Na ongeveer 1 uur werd de reactie beëindigd door de druk af te laten. De smeltindex van de polymeren werd bepaald volgens de methode ASTM D-1238 (E).

De gebruikte katalysatoren waren als volgt bereid.

Bereiding 1.

Men bracht in een driehalskolf van 500 ml voorzien van een roerder, 100 ml druppeltrechter, stikstofinleidbuis en gasuitlaat 125 ml dichloormethaan en voegde onder roeren en in een stikstofatmosfeer 9,70 g CrO_3 (0,097mol) toe. Vanuit de druppeltrechter werden 17,5 g triethylfosfaat (0,097 mol) opgelost in 75 ml dichloormethaan in 20 min. toegedruppeld. Binnen 5 min. begon de oplossing te verkleuren naar donker-roodbruin. Na 1 uur roeren was al het chroomtrioxyde verdwenen en was de oplossing donker-roodbruin geworden. Het gewicht van de oplossing bedroeg 217,6 g.

Het dragermateriaal werd bereid door in een 2 l rondbodem voorzien van een roerder 230 g siliciumoxyde-xerogel met een poriënvolume van ongeveer 2,5 cm^3/g te brengen waarna de lucht in de kolf werd vervangen door stikstof. Het siliciumoxyde-xerogel was bereid volgens het Amerikaans octrooischrift 3.652.215 (Polypor Silica Gel). Van voornoemde oplossing werden na filtreren om eventueel niet gereageerd chroomtrioxyde te verwijderen, 100 g toegevoegd. Na ongeveer 15 min. was de gel bruinachtig geworden en het dichloormethaan bijna kleurloos (de katalysator was dus aan de gel geadsorbeerd). De bovenstaande vloeistof werd door filtreren verwijderd waarna de gel werd gedroogd in een rotatieverdampingsinrichting bij een temperatuur van 55° C en onder een druk van ongeveer 10 kPa. Vervolgens werd de katalysator die 1,02 gew.% chroom en 0,60 gew.% fosfor bevatte, gedurende 6 uren verhit bij een temperatuur van ongeveer 900° C onder gelijktijdig doorleiden van droge lucht.

Een hoeveelheid van 200 g van een 15 %-ige triethylboraanoplossing in hexaan, verdund met 1500 g hexaan, werd in een kolf verhit tot een temperatuur van ongeveer 100° C waarna waterstof werd ingeleid onder een druk van ongeveer 3360 kPa. Hierna werd de temperatuur verhoogd tot ongeveer 90-120° C en gedurende 0,5-4 uren gehandhaafd. Om de vereiste druk in de kolf te handhaven werd waterstof ingeleid. De hoeveelheid in de oplossing aanwezige waterstof kwam overeen met een mol.

verhouding waterstof en triethylboraan van ongeveer 4,6:1. Desgewenst kunnen kleine hoeveelheden hydrogeneringskatalysator worden toegevoegd voor het bereiden van afzonderlijke porties voorbehandeld triethylboraan. Van de oplossing van gehydrogeneerd triethylboraan werd een hoeveelheid toegevoegd aan de warmte-geactiveerde katalysator overeenkomend met een verhouding borium en chroom zoals aangegeven in de onderstaande voorbeelden.

Bereiding 2.

In een driehalsrondbodem van 2 l voorzien van een roerder, een stikstofinleidbuis en Y-buis voorzien van een condensor, werd Polypor Silica Gel gebracht. Na vervangen van de lucht door stikstof werd dichloormethaan toegevoegd waarna werd geroerd om de gel gelijkmatig te bevochtigen. Een oplossing in dichloormethaan van het in Bereiding 1 bereide reactieproduct van CrO_3 en triethylfosfaat werd toegevoegd in een zodanige hoeveelheid dat de droge katalysator ongeveer 1 gew.% chroom bevatte. De bovenstaande vloeistof werd door filtreren verwijderd waarna de gel werd gedroogd in een rotatieverdampingsinrichting bij een temperatuur van 6° C en onder een verminderde druk van 10 kPa.

In een kolf van hetzelfde type werd dichloormethaan gebracht. Na vervangen van de lucht door stikstof werd onder roeren de geadsorbeerde chroomverbinding toegevoegd. Vanuit een drukvereveningsdruppeltrechter werd een oplossing van aluminiumsec.butoxyde in dichloormethaan langzaam toegevoegd met een snelheid van 10 g oplossing per minuut. Na ongeveer 1 uur roeren werd de bovenstaande vloeistof door filtreren verwijderd waarna de beklede gel werd gedroogd in een rotatieverdampingsinrichting bij een temperatuur tot ongeveer 60° C en onder een verminderde druk van ongeveer 10 kPa.

Vervolgens werd de katalysator geactiveerd in een cilinder door verhitten bij een temperatuur van 900° C gedurende 6 uren onder overleiden van droge lucht met een snelheid van ongeveer 6 cm/sec.

Aan het poedervormige product werd een hoeveelheid van de in Bereiding 1 bereide oplossing van met waterstof voorbehandeld triethylboraan toegevoegd overeenkomend met de in onderstaande voorbeelden aangegeven verhoudingen borium en chroom.

Voorbeeld I-VI

Een aantal polymerisaties van etheen werden uitgevoerd onder toepassing van de in Bereiding 1 bereide katalysator. De verhouding borium en chroom in de katalysator en de smeltindex van het verkregen polyalkeen zijn in onderstaande tabel A aangegeven.

Ter vergelijking werd etheen onder dezelfde omstandigheden gepolymeriseerd bij aanwezigheid van een katalysator volgens het Amerikaans octrooischrift 4.049.896 die triethylboraan bevatte dat niet met waterstof was voorbehandeld. Het polyetheen bezat een maximum smeltindex van 22,6 bij een waterstofdruk tijdens de polymerisatie van ongeveer 840 kPa en was in de meeste gevallen aanmerkelijk lager.

TABEL A

Voorbeeld	B/Cr verhouding	Opbrengst (g/g katalysator)	Smeltindex (poeder)
I	3	481	59,0
II	3	335	29,0
III	3	302	138
IV	9	581	23,5
V	9	291	143
VI	9	406	56,8

Omstandigheden:

Voorbehandelingstemperatuur triethylboraan	120° C
Voorbehandelingstijd	30 min.
Waterstof	210 kPa
Polymerisatietemperatuur	100° C
Verdunningsmiddel	Isobutaan
Etheen	10 mol.%

Voorbeeld VII-XXIII

Etheen werd gepolymeriseerd onder toepassing van de in Bereiding 1 bereide katalysator. De verhouding borium en chroom in de katalysator, de polymerisatie-omstandigheden en de smeltindex van het verkregen polyetheen zijn in onderstaande tabel B samengevat.

TABEL B

Voorbeeld	Verhouding B/Cr	Polymerisatie-tijd (h)	Waterstof-druk (kPa)	Opbrengst (g/g kata-lysator)	Smeltindex (poeder)
VII	3	2	210	1581	5,9
VIII	3	2	210	695	8,9
IX	6	2	210	942	49,9
X	6	2	210	2212	7,8
XI	3	2	210	1635	3,8
XII	3	2	210	1910	3,4
XIII	6	2	210	1642	6,0
XIV	6	2	210	1320	18,8
XV	6	1,9	210	1612	10,8
XVI	9	1,5	210	1688	11,7
XVII	9	2	210	844	41,7
XVIII	9	2	210	1490	10,4
XIX	9	2	210	1098	17,8
XX	9	2	840	1539	43,9
XXI	9	2	840	1164	24,7
XXII	9	2	840	1545	20,8
XXIII	9	2	840	1685	35,0

Omstandigheden:

Voorbehandelingstemperatuur triethylboraan 120° C

Voorbehandelingstijd 30 min.

Polymerisatietemperatuur 100° C

Verdunningsmiddel isobutaan

Etheen 10 mol.%

Voorbeeld XXIV-XXXIII

Etheen werd gepolymeriseerd onder toepassing van de in Bereiding 2 bereide katalysator.

TABEL C

Voorbeeld	Methode van voorbehandelen van triethylboraan	Opbrengst (g/g katalysator)	Smeltindex (poeder)
XXIV	A	1483	29,8
XXV		1685	35,0
XXVI	B	1049	42,0
XXVII		1035	39,1
XXVIII	C (5 g katalysator volgens Bereiding 2)	964	165,3
XXIX		958	120,0
XXX	B	707	17,4
XXXI		717	21,4
XXXII	C (15 g katalysator volgens Bereiding 2)	1219	24,9
XXXIII		1414	24,4

A: triethylboraan voorbehandeld met waterstof in de polymerisatiereactor gevolgd door toevoegen van het polymerisatiemengsel.

B: triethylboraan apart voorbehandeld met waterstof en daarna toegevoegd aan het polymerisatiemengsel.

C: triethylboraan voorbehandeld met waterstof bij aanwezigheid van een katalysator.

Omstandigheden:

Voorbehandelingstemperatuur triethylboraan	120° C
Voorbehandelingstijd	4 h
Activeringstemperatuur katalysator	890° C
Polymerisatietemperatuur	100° C
Verdunningsmiddel	isobutaan
Etheen	10 mol.%
Waterstof - Voorbeelden XXIV-XXIX	840 kPa
Waterstof - Voorbeelden XXX-XXXIII	210 kPa
B/Cr verhouding	9/1

Uit tabel C blijkt, dat onafhankelijk van de wijze waarop het voorbehandeld triethylboraan werd bereid en toegevoegd, het verkregen polyalkeen steeds een hoge smeltindex bezit.

Voorbeeld XXIV-XL

In deze voorbeelden was het triethylboraan voorbehandeld met waterstof onder toepassing van verschillende hydrogeneringskatalysatoren, en een keer zonder een hydrogeneringskatalysator. Ter vergelijking was het triethylboraan ook een keer niet voorbehandeld met waterstof. De hydrogeneringskatalysatoren en de smeltindex van het verkregen polyetheen zijn in onderstaande tabel D vermeld.

TABEL D

Voorbeeld	Hydrogeneringskatalysator (g)	Opbrengst polyetheen (g/g katalysator)	Smeltindex	Smeltindex onder hoge belasting *
XXXIV	geen	653	27,7	2477
XXXV	25,2, Bereiding 2	862	27,0	1508
XXXVI	5,2, Bereiding 2	897	31,9	2760
XXXVII	21 nikkelacetaat, Bereiding 1	922	26,0	1591
XXXVIII	10, nikkelkiezelgoer	916	23,1	--
XXXIX	15,8 Bereiding 1	795	45,9	--
XL	niet-voorbehandeld triethylboraan	619	9,4	913

* (bepaald volgens ASMT D-1238 (E)).

Omstandigheden:

Voorbehandelingstemperatuur triethylboraan	120° C
Katalysator	Bereiding 2
Activeringstemperatuur katalysator	890° C
Verdunningsmiddel	isobutaan
Etheen	10 mol.%
Waterstof	210 kPa

Uit tabel D blijkt de opvallende daling van de smeltindex wanneer het triethylboraan niet tevoren met waterstof is behandeld.

C O N C L U S I E S

1. Polymerisatiekatalysator geschikt voor het polymeriseren van in het bijzonder alkenen, bevattende een organofosforylchroomverbinding en een alkylboraan afgezet op een drager en geactiveerd door verhitten waarbij de organofosforylchroomverbinding bestaat uit het

reactieproduct van chroomtrioxyde en een organofosforverbinding met de formule



waarin R waterstof, alkyl, cycloalkyl, aryl of aralkyl voorstelt en tenminste één R geen waterstof voorstelt, met het kenmerk, dat het alkylboraan een gehydrogeneerd alkylboraan is.

2. Werkwijze voor het bereiden van een polymerisatiekatalystor volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat

a) een organofosforylchroomverbinding verkregen door reactie van chroomtrioxyde en een organofosforverbinding met de formule



waarin R waterstof, alkyl, cycloalkyl, aryl of aralkylvoorstelt en tenminste één R geen waterstof voorstelt, wordt afgezet op een vast anorganisch dragermateriaal,

b) het dragermateriaal waarop de organofosforylchroomverbinding is afgezet wordt geactiveerd door verhitten bij een temperatuur hoger dan ongeveer 200° C en lager dan de temperatuur waarbij de structuur van de drager wordt aangetast, gedurende een voldoende lange tijd om de katalysator te activeren, en

c) de geactiveerde katalysator uit stap b) wordt verenigd met een trialkylboraan dat is voorbehandeld met waterstof.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het alkylboraan triethylboraan is.

4. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de drager een siliciumoxydegel is.

5. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de drager een aluminiumoxyde is.

6. Werkwijze volgens één der conclusies 2-5, met het kenmerk, dat het alkylboraan is voorbehandeld met waterstof bij een temperatuur van ongeveer 90-130° C, bij atmosferische druk tot een druk van ongeveer 7000 kPa, gedurende ongeveer 15 min. tot 8 uren.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de voorbehandeling van het trialkylboraan wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat alvorens de organofosforylchroomverbinding op het dragermateriaal af te zetten eerst een organoaluminiumverbinding op het dragermateriaal wordt afgezet waarna het dragermateriaal waaraan de organoaluminiumverbinding is geadsorbeerd wordt geactiveerd door verhitten bij een temperatuur van ongeveer 90-1100° C.

9. Werkwijze voor het polymeriseren van alkenen bij aanwezigheid van een polymerisatiekatalysator bestaande uit een organofosforylchroomverbinding verkregen door reactie van chroomtrioxyde en een organofosforverbinding met de formule



waarin R waterstof, alkyl, cycloalkyl, aryl of aralkyl voorstelt en tenminste één R geen waterstof voorstelt, en een alkylboraan op een drager, welke katalysator door verhitten is geactiveerd, met het kenmerk, dat het alkylboraan een gehydrogeneerd alkylboraan is.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de drager een siliciumoxydegel is.

11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de drager een aluminiumoxyde is.

12. Werkwijze volgens één der conclusies 9-11, met het kenmerk, dat het alkeen etheen is.

13. Werkwijze volgens één der conclusies 9-12, met het kenmerk, dat het trialkylboraan, bij voorkeur triethylboraan, is voorbehandeld met waterstof bij een temperatuur van ongeveer 90-130° C en bij atmosferische druk tot een druk van ongeveer 7000 kPa, gedurende ongeveer 15 min. tot 8 uren.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de voorbehandeling van het trialkylboraan met waterstof wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator.

15. Werkwijze volgens één der conclusies 9-14, met

het kenmerk, dat op het dragermateriaal een organoaluminiumverbinding is afgezet alvorens te activeren door verhitten.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de organoaluminiumverbinding en de organofosforylchroomverbinding afzonderlijk worden geactiveerd door verhitten.

17. Werkwijze volgens één der conclusies 9-16, met het kenmerk, dat de polymerisatie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van waterstof.

18. Polymerisatiekatalysator, werkwijze voor het bereiden daarvan en werkwijze voor het polymeriseren onder toepassing van deze katalysator, zoals beschreven in de beschrijving en voorbeelden.