



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **170729**

(13) **B**

(51) Int Cl<sup>5</sup> C 08 F 10/08, 4/654

**Styret for det industrielle rettsvern**

---

|                     |                                                                                                                             |                                      |                      |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| (21) Søknadsnr      | 883113                                                                                                                      | (86) Int. inng. dag og søknadsnummer |                      |
| (22) Inng. dag      | 12.07.88                                                                                                                    | (85) Videreføringsdag                |                      |
| (24) Løpedag        | 12.07.88                                                                                                                    | (30) Prioritet                       | 15.07.87, FI, 873129 |
| (41) Alm. tilgj.    | 16.01.89                                                                                                                    |                                      |                      |
| (44) Utlegningsdato | 17.08.92                                                                                                                    |                                      |                      |
| (71) Patentsøker    | Neste OY, SF-06850 Kulloo, FI<br>Idemitsu Petrochemical Company Limited, 1-1, Anesaki Kaigan, Ichihara, Chiba 299-01, JP    |                                      |                      |
| (72) Oppfinner      | Jari Tervonen, Porvoo, FI<br>Hannu Salminen, Porvoo, FI<br>Sirkka-Liisa Suurmäki, Hamari, FI<br>Tarja Söderberg, Porvoo, FI |                                      |                      |
| (74) Fullmektig     | Bryns Patentkontor AS, Oslo                                                                                                 |                                      |                      |

---

(54) **Benevnelse**      **Frengangsmåte for fremstilling av en meget krystallinsk poly-1-buten og katalysator anvendt ved frengangsmåten**

(56) **Anførte publikasjoner**      US patent nr. 3562357, Patent Abstracts of Japan, vol. 4, 136 C 35.

(57) **Sammendrag**      Ved polymerisasjon av 1-buten, enten alene eller sammen med mindre mengder (under ca. 10%) av andre umettede monomerer, kan en Ziegler-Natta-sammensetning benyttes som en katalysator som gir høyt utbytte, hvori hydrokarbon inneholdende 5 til 12 C-atomer er pre-polymerisert ved hjelp av en kombinasjon av en fast, fireverdig Ti-forbindelse understøttet på MgCl<sub>2</sub>, en organisk Al-forbindelse og eventuelt elektrondonorer. Med dette prepolymeriserte katalysatorpreparatet kan 1-buten polymeriseres, spesielt i gassfasen. Det oppnådde katalysatorpreparatet og den endelige 1-buten polymeren er meget krystallinske og kleber ikke til hverandre, og er følgelig lette å håndtere og meget fluide. De mekaniske egenskapene for produktpolymeren, såsom hårdhet, elastisitetsmodul, strekkstyrke, flytgrense, støtstyrke osv. er høye, og de optiske egenskapene, såsom lystransmisjon, er også meget gode.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av en poly-1-buten, som enten kan være en homopolymer eller en kopolymer av 1-buten og blandinger inneholdende mindre mengder (under ca. 10%) av én eller flere andre umettede monomerer, som er meget krystallinsk og som har utmerkede mekaniske egenskaper ved hjelp av Ziegler-Natta-katalysatorsystemet. Oppfinnelsen vedrører også et katalysatorpreparat som benyttes ved denne fremgangsmåten, som er fremstilt ved prepolymerisering av komponentene av Ziegler-Natta-katalysatorpreparatet før den egentlige polymerisasjonen av 1-buten.

Ved fremstilling av poly-1-buten forsøker man å oppnå store utbytter av et materiale som har form av lett håndterbare korn og som lett kan maskineres, og hvis produkter, bl.a., har utmerkede mekaniske og optiske egenskaper. Disse egenskapene oppnås hovedsakelig ved hjelp av en effektiv, stereospesifikk katalysator, som reproducerer den nyttige strukturen i polymerkornene.

Det er kjent innenfor feltet at 1-buten kan polymeriseres ved hjelp av et slikt Ziegler-Natta-katalysatorsystem som generelt består av reaksjonsproduktet av en metallorganisk forbindelse eller et hydrid av et element fra gruppe I-III og en overgangsmetallforbindelse av gruppe IV-VIII.

U.S. patent nr. 4,503,203 beskriver polymerisasjonen av 1-buten i gassfasen under lavt monomertrykk. Produktet kan inneholde mindre enn 20 mol-% av en annen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alfaolefinisk enhet såsom en 1-buten enhet og polymerproduktet som oppnås kan inneholde opp til 15 vekt-% ataktisk polymer.

I eksempel 1 ble det anvendt an TiCl<sub>3</sub>·1/3 AlCl<sub>3</sub> katalysator hvorved kloridmengden i produktet var 2800 mg/kg, andelen av isotaktisk polymer i produktet, målt som fraksjonen uoppløselg i dibutyleter, var 93,1%, og bulk tettheten var 0,29 g/cm<sup>3</sup>. I eksempel 2 var kloridmengden inneholdt i 1-

buten/p-propenkopolymeren fremstilt ved hjelp av en katalysator av samme type (2,9% propen) 2900 mg/kg, andelen av isotaktisk polymer var 94,5% og bulk tettheten var 0,28 g/cm<sup>3</sup>.

5 Finsk patentsøknad nr. 86 4448 beskriver fremstillingen av 1-butenhomopolymer eller 1-buten/alfaolefinisk kopolymer i gassfasen. Utførelseseksemplene legger vekt på forskjellige sammensetninger og fremstillingsbetingelser for katalysatorsystemet, og det legges ikke spesiell vekt på polymerisasjonstrinnene.

10 Det er likeledes kjent at egenskapene omtalt ovenfor kan forbedres ved prepolymerisering av en fast katalysator-komponent med en liten mengde olefin.

15 US patent nr. 3,562,357 beskriver fremstillingen av 1-butenkopolymer ved anvendelse av et katalysatorpreparat basert på titantriklorid, dietylaluminiumklorid og dietylaluminiumjodid, hvorved kopolymerisasjonsutbyttet forbedres ved prepolymerisering av en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-monoalfaolefin som virker som komonomer ved hjelp av det ovenfor nevnte katalysatorpreparatet. Katalysatorpreparatet er imidlertid av en

20 åpenbart ikke-stereospesifikk type som gir lavt utbytte.

25 JP 55-127409 beskriver fremstillingen av poly-1-buten med en høy bulk tetthet ved hjelp av et katalysatorpreparat basert på titantriklorid og en organisk aluminiumforbindelse, hvorved prepolymerisasjonen utføres ved å bringe alfaolefinen i kontakt med nevnte katalysatorpreparat under polymerisasjonsbetingelser. Også i dette patentskriftet benyttes et

30 katalysatopreparat basert på titantriklorid som ikke har stereospesifisitet eller komponenter som øket utbyttet.

35 JP-61-151204 beskriver fremstillingen av en enda mer krystallinsk og stiv poly-1-buten med et høyere utbytte, som fordelaktig utføres i nærvær av en blandingskatalysator basert på titantriklorid, hvorved de nevnte fordelene oppnås

ved prepolymerisering av alfaolefin eller styrenmonomer ved hjelp av den samme blandingskatalysatoren. Dette gjelder også en katalysator som gir lavt utbytte basert på titantriklorid og en aluminiumsforbindelse.

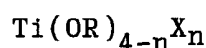
5 Ifølge JP patentsøknad 55-123607 fremstilles krystallinsk poly-1-buten, som har en høy bulk tetthet og som gir en høy oppslemmingskonsentrasjon, ved først å utføre en prepolymerisasjon med en liten mengde alfaolefin i nærvær av et  
10 katalysatorpreparat innbefattende reaksjonsproduktet av en magnesiumforbindelse, en titanforbindelse og en elektron-donor, så vel som en organometallisk forbindelse av et element fra gruppe III. Denne prosessen anvender et katalysatorpreparat som gir høyt utbytte basert f.eks. på  
15 fireverdig titan, innbefattende komponenter som øker utbyttet og muligens stereospesifisiteten. Eten og 1-buten er nevnt som eksempler på monomerer som benyttes i prepolymerisasjonen.

20 Oppfinnelsen angår også et katalysatorpreparat for anvendelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen dannet ved prepolymerisering av flytende, monoetylenisk umettet C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-hydrokarbon i nærvær av en fast katalysatorkomponent inneholdende en 4-verdig Ti-forbindelse på en MgCl<sub>2</sub>-bærer og  
25 en Al-alkylkokatalysator samt en eller flere eventuelle elektrondonorer.

Følgelig er det nå oppdaget at prepolymerisasjonen er spesielt vellykket når en umettet hydrokarbon inneholdende 5-  
30 12 karbonatomer benyttes som en monomer, som er flytende ved romtemperatur, eller det anvendes blandinger av slike monomerer. Foretrukne forbindelser er styren og 4-metyl-1-penten. Karbonkjeden av monomeren kan være enda lengere, imidlertid begynner polymeren som derved dannes å oppløses i mediet.  
35

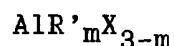
Prepolymerisasjonen kan utføres enten i monomermediet, eller en blanding av monomeren og et inert oppløsningsmiddel, hvori f.eks. propan, butan, pentan, heptan eller en annen C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-alkan tjener som medium. Katalysatorsystemet innbefatter en fast komponent (A) inneholdende et overgangsmetall, en kokatalysatorkomponent (B) inneholdende en organisk Al-forbindelse og en stereospesifikk forbindelse (C) inneholdende et heteroatom eller -atomer, som er en elektron-donor.

Katalysatorkomponenten A inneholdende overgangsmetall er en fast overgangsmetall-forbindelse båret på en MgCl<sub>2</sub>-bærer. MgCl<sub>2</sub> kan være et direkte kommersielt tilgjengelig produkt, som kan være mekanisk aktivert, f.eks. ved sliping, eller den kan fremstilles med utgangspunkt i en organisk Mg-forbindelse som overføres til aktivt MgCl<sub>2</sub> ved katalyttisk klorering. Kloreringen av dialkylmagnesium er f.eks. beskrevet i EP patent nr. 198 151. En Ti-forbindelse hvori titan foreligger i en fireverdig oksydasjonstilstand, f.eks. en forbindelse av følgende formel, har vist seg egnet som en overgangsmetall-forbindelse:



hvor R er en alkylgruppe inneholdende 1-6 C-atomer, X er et halogen som Cl, Br, I osv. og n er et heltall fra 0-4. Titanetetrahalogenider, spesielt TiCl<sub>4</sub>, er fordelaktige. Alle de ovenfor nevnte forbindelsene kan anvendes alene eller som blandinger.

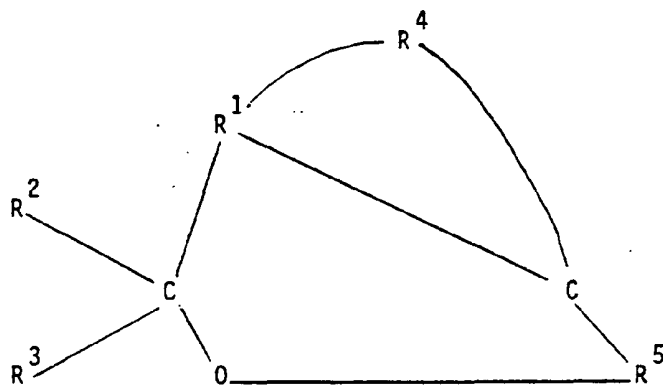
Den organiske Al-forbindelsen B kan være svært variabel, og skal ikke begrenses på noen spesifikk måte. Generelt kan den følgende formel:



hvor  $R'$  er en alkylgruppe, cykloalkyl eller arylgruppe, inneholdende 1-10 C-atomer, X er et halogenatom, f.eks. Cl, Br, osv. og m er et tall fra 1-3.

Trialkylaluminiumer, som trimetylaluminium, trietylaluminium, tri-isopropylaluminium, tri-isobutylaluminium, trioktylaluminium osv., dialkylaluminiumhalogenider, som dietylaluminiummonoklorid, di-isopropylaluminiummonoklorid, di-isobutylaluminiummonoklorid, dioktylaluminiummonoklorid osv., alkylaluminiumsesquihalogenider osv. kan nevnes som egnede aluminiumforbindelser. Blant disse er trialkylaluminium, spesielt trietylaluminium og tri-isobutylaluminium anbefalelsesverdige.

Ifølge oppfinnelsen kan elektrondonoren C være en forbindelse omfattende et heteroatom eller -atomer, som kan inneholde cykliske grupper eller åpne kjeder. De heterocykliske forbindelsene av følgende formel har vist seg fordelaktige:



hvor  $R^1$  og  $R^4$  uavhengig av hverandre står for en hydrokarbongruppe som fordelaktig inneholder 2-5 C-atomer, og  $R^2$ ,  $R^3$  og  $R^5$  er hver et hydrogenatom eller en hydrokarbongruppe som fordelaktig inneholder 2-5 C-atomer. Spesielt fordelaktig heterocykliske forbindelser er cineoler, f.eks. 1,4-, 1,8- og m-cineol. Elektrondonoren kan følgelig også være en heteroforbindelse av en annen type, som en silikonforbindelse,

hvorved arylalkoksysilaner er fordelaktige, f.eks. difenyl-  
dimetoksysilan. Alle disse donorene kan benyttes alene eller  
som blandinger av to eller flere donorer.

5 Ved prepolymerisasjonen benyttes monomer i en slik andel av  
hovedmassen av katalysatoren at vektforholdet monomer/kata-  
lysator er 0,1-200, fortrinnsvis 1-50. Mengdene av kompo-  
nentene A, B og C i prepolymerisasjonen er slik at molfor-  
holdet mellom aluminiumet som finnes i komponent B og C er  
10 0,1-1000, fortrinnsvis 1-500, og molforholdet mellom  
aluminiumet og Ti-halogenidet som finnes i komponent B er  
0,1-500, fortrinnsvis 0,5-200. Prepolymerisasjonen kan også  
utføres uten elektrondonoren C.

15 Prepolymerisasjonen utføres ved betingelser hvor monomeren  
som benyttes og det inerte mediet befinner seg i flytende  
tilstand. Prepolymerisasjonsperioden kan ligge i området fra  
1 sekund til 30 minutter og temperaturen i området fra -20°C  
til +200°C.

20 Etter prepolymerisasjonen kan den prepolymeriserte katalysa-  
toren vaskes med et oppløsningsmiddel som har et lavt  
kokepunkt, hvorved forbindelsene B og C, som eventuelt  
forblir uomsatte, og prepolymerisasjonsmonomeren tømmes og  
25 den prepolymeriserte, faste katalysatoren kan bevares og  
deretter i tørr tilstand tilføres i polymerisasjonsreaktoren.  
Den kan også tilsettes direkte i polymerisasjonsreaktoren  
sammen med prepolymerisasjonskomponentene, og 1-buten kan  
polymeriseres i gassfasen eller flytende fase, hvorved den  
30 flytende fasen består av 1-buten eller en blanding av 1-buten  
og et inert medium, generelt en alkan.

Ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse utføres  
den egentlige polymerisasjonen av 1-buten ved hjelp av et  
35 katalysatorpreparat som er prepolymerisert som beskrevet  
ovenfor, hvorved katalysatorkomponentene A, B og C, så vel  
som den prepolymeriserte polymeren av katalysatoren er til

stede. Ved prepolymerisering er mengdene av komponenten A, B og C slik at molforholdet mellom aluminiumet som finnes i komponent B og elektrondonoren C inneholdende heteroatomer, er 0,1-1000, fortrinnsvis 1-500, og molforholdet mellom dette aluminiumet og Ti-halogenidet som finnes i komponent A, er 0,1-500, fortrinnsvis 0,5-200.

Polymerisasjonen kan utføres ved betingelser hvor 1-butenmonomeren befinner seg i gassform. Temperaturen ligger da i området +35 - +75°C, fortrinnsvis +50 - +65°C. Partialtrykket av 1-buten i polymerisasjonen reguleres avhengig av temperaturen. Ved en temperatur under +35°C kan ikke partialtrykket av 1-buten heves tilstrekkelig til at det oppnås en tilstrekkelig polymerisasjonsaktivitet, idet det foreligger en fare for at 1-buten flytendegjøres. Produktet viser da også tendens til å agglomerere. Det egnede partialtrykket for 1-buten er 100-1500 kPa.

Polymerisasjonstemperaturen må ikke overskride en temperatur på +75°C, idet polymerpartiklenes tendens til å klebes til hverandre og til veggene av polymerisasjonsutstyret, så vel som røreutstyr, da øker markert. Katalysatorens evne til å fungere avtar også når temperaturen øker i for stor grad.

En molekylvekt-regulator, såsom hydrogengass, kan være til stede ved polymerisasjonen. Følgelig oppnås produkter som har forskjellig smeltestrømmingsegenskaper for forskjellige formål. Det er mulig å tilsette hydrogen, idet katalysatorpreparatet ikke er hydrogenfølsomt, heller ikke avtar aktiviteten av katalysatoren når hydrogen tilsettes, slik den vanligvis gjør, og de andre egenskapene for produktet forblir uendrede.

Ved polymerisasjonen kan også en inertgass være til stede, som har et lavere kokepunkt enn 1-buten. Slike gasser er f.eks. nitrogen, metan, etan og propan. Under virkningen den inerte gassen kan agglomereringstendensen for polymer-

partiklene reduseres. Videre er, under virkningen av den inerte gassen, den termiske energien som genereres ved den eksoterme polymerisasjonsreaksjonen letter å fjerne.

5 Den prepolymeriserte katalysatoren ifølge foreliggende oppfinnelse (dvs. hele katalysatorpreparatet) er lettere å håndtere siden den er meget krystallinsk, den er meget fluid (katalysatorpreparatene viser ikke tendens til å klebe til hverandre) og siden den er mekanisk stabil. Den oppnådde  
10 katalysatoren er videre meget aktiv ved polymerisasjonen av 1-buten, og følgelig må mindre katalysatormengder ikke fjernes fra de fremstilte produktene. Den korrosive virkningen av polymerene på maskineringsutstyret er ubetydelig på grunn av den lave kloridkonsentrasjonen.

15 Aktiveringen av katalysatoren er vist i figur 1, som viser forbruket av 1-buten som en funksjon av tiden ved polymerisasjon av 1-buten i gassfasen ifølge eksempel 1.

20 Homo- eller kopolymren av 1-buten oppnådd ved polymerisasjonsfremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er også meget krystallinsk, og oppnås i form av runde partikler som er lette å håndtere, meget fluide og uten tendens til klebrighet. Denne sirkulære formen og fluiditeten er en stor  
25 fordel, spesielt ved polymerisasjon i gassfasen.

Krystalliniteten av poly-1-buten er illustrert i figur 2 ved hjelp av DSC-diagrammet sammenlignet med to kommerisielle polybutener, "PB 0100" fremstilt av Shell Vompany, en  
30 naturfarget, universell-kvalitet som benyttes i blandinger, smelteviskositet 0,4, og "PB 4121", en sort varmtvannsrør-kvalitet, smelteviskositet 0,4, inneholdende krystallinitetsforøkende additiver. Begge de angitte polybutenene er homopolymerer, fremstilt ved oppløsningsmiddelpolymerisasjon  
35 og hvorfra katalysatorrester er utvaskede. Figuren viser at polybutenet ifølge oppfinnelsen er mer krystallinsk og

smelter ved en høyere temperatur enn disse kommersielle polymerene.

På grunn av nukleeringseffekten av polymeren prepolymerisert i katalysatoren og som har et høyt smeltepunkt, har produktet en forøket krystallinitet, og følgelig er dets hårdhet, elastisitetmodul, strekkstyrke og flytgrense forøket sammenlignet med et produkt som ikke er polymerisert ved anvendelse av en prepolymerisert katalysator. De mekaniske egenskapene for polymeren er utmerkede, og på grunn av dens raske krystallisasjon er den meget egnet bl.a. for fremstilling av rør, filmer og fibrer ved ekstrudering. På grunn av denne nukleeringseffekten er størrelsen av de krystallinske sfærulittene meget liten. Følgelig er de optiske egenskaper for produktet forbedrede; lystransmisjonen, dvs. gjennomsinneligheten, er forbedret. Den lille størrelsen av sfærulitten resulterer også i forbedrede mekaniske egenskaper, bl.a. øker forlengelsen ved brudd- og støtstyrken.

Den ovenfor nevnte nukleeringseffekten er meget jevnt fordelt over hele produktet, og følgelig er også den mekaniske spenningen jevnt fordelt, og ingen lokale spenningssentre genereres.

Av polymeren som på denne måten er polymerisert ved hjelp av det prepolymeriserte katalysatorpreparatet ifølge oppfinnelsen, kan produkter raskt fremstilles ved injeksjonstøping, på grunn av den høye krystallinitetsverdien og den raske krystallisasjonen. På grunn av fenomenet beskrevet ovenfor kan avkjølingsvirkningen og varigheten reduseres, og følgelig kan produksjonssyklusen forkortes, slik at det derved oppnås et høyere utbytte.

Bulktettheten av produktet er høy, slik at polymeren fremstilt ved polymerisasjon i gassfasen lett dispergeres i den gassformige tilstanden. I dette henseende er fluiditeten, stabiliteten og den manglende klebrigheten innbyrdes og mot

de forskjellige delene av reaktoren, store fordeler ved polymeren.

5 Stereoregulariteten av polymeren ifølge oppfinnelsen er utmerket, slik at produktet kan underkastes etterbehandling etter polymerisasjonen uten nødvendigheten av å fjerne et produkt som har uheldig (ataktisk) stereoregularitet.

10 Den høye krystalliniteten og stabiliteten av denne polymeren og de derav følgende fordelaktige bearbeidelsesegenskapene skyldes den spesifikke, regulære, rommlige ordningen av polymermolekylene som igjen skyldes tilsvarende egenskaper for katalysatorpreparatet. En såkalt replika-effekt finner  
15 sted mellom katalysatoren og produktet, dvs. katalysatorstrukturen reproduseres i polymerproduktet. Denne effekten kan anvendes når man ønsker et spesifikt sluttprodukt ved å anvende en egnet katalysator i tillegg til operasjonene som er forbundet med de forskjellige fremstillingsprosessene.

20 De følgende eksemplene 1 til 21 illustrerer oppfinnelsen. I disse er egenskapene for katalysatorene og polymerene som er oppnådd gjengitt i tabell 1. Resultatene av tilsvarende sammenligningspolymerisasjonsforsøk 1 til 11 er angitt i tabell 2.

25 EKSEMPEL 1

1. Utførelse av prepolymerisasjonen

1a. 40 ml n-pentan tørket på molekylærskiver, 553,3 µl tri-isobutylaluminium (TIBA, den organiske aluminiumforbindelsen B) så vel som 294,9 µl av 1,8-cineol (den stereo-spesifikke heteroforbindelsen C) ble innført i en glassflaske  
30 fylt med inertgass (N<sub>2</sub>). Mengdene av forbindelsene B og C, 2,201 mmol og 0,044 mmol, var slik at med hensyn på den faste katalysatorkomponenten som skal benyttes i 1b, hvorav det var  
35 78,1 mg, var molforholdene Al/Ti og Al/1,8-cineol henholdsvis 50 og 1,25.

1b. Ca. 80 mg av komponent A av katalysatoren, som var en fireverdig titanforbindelse undrstøttet på en  $MgCl_2$ -bærer, ble utveid i en 30 ml glassflaske utstyrt med en skyllekork og fylt med inertgass ( $N_2$ ). I tillegg ble 1/3 av oppløsningen fremstilt i 1a tilsatt. Blandingen fikk stå ved romtemperatur i ca. 10 minutter under lett omrøring, hvorefter 0,3 g ( $0,5\text{ cm}^3$ ) 4-metyl-1-penten (prepolymrisasjonsmonomr) ble tilsatt. Blandingen fikk stå i 15 minutter under lett omrøring.

## 2. Utførelse av polymerisasjonen

For å forbedre blandingen ble 50 g polymer, f.eks. poly-1-buten eller polypropen, men en partikkelstrørrelse mellom 0,2 og 0,5 mm, tilsatt til en 4 dm<sup>3</sup> stålreaktor utstyrt med en rører. Reaktoren var fylt med nitrogen. Deretter ble oppløsningen fra 1a ovenfor og blandingen fremstilt i 1b tilsatt til reaktoren. Blandehastigheten ble regulert til 200 rpm. Temperaturen av reaktoren ble hevet til 55°C og samtidig ble en nitrogenstrøm ført gjennom reaktoren. Pentanen ble deretter ledet ut i gassform sammen med nitrogenstrømmen. Når all pentan var tømt fra reaktoren i løpet av ca. 10 til 20 minutter ble tilførselen av nitrogen i reaktoren stoppet og utløpet av reaktoren ble lukket. Deretter ble hydrogen- og nitrogengass tilsatt til reaktoren i slike mengder at partialtrykkene var henholdsvis 10 og 300 kPa. Blandehastigheten ble regulert til 400 rpm. Deretter ble innføringen av 1-buten i reaktoren gjennom et oppvarmet tilførselsrør startet, slik at tilførselshastigheten ikke var for høy under trykkøkningen. Derved ble det unngått at 1-buten ble flytendegjort. Partialtrykket av 1-buten ble hevet til 500 kPa for varighetn av polymerisasjonen. Følgelig var totaltrykket under polymerisasjonen 810 kPa. Polymerisasjonen ble fortsatt i 3 timer, hvorefter rotasjonshastigheten for røreren ble redusert til 200 rpm, 1-buten-tilførselsrøret ble lukket og tømmerøret fra reaktoren ble åpnet, mens produktet samtidig ble vasket med nitrogengass. Reaktoren ble åpnet og produktet ble fjernet for karakterisering.

## EKSEMPEL 2

Den samme fremgangsmåten som i eksempel 1 ble anvendt for fremstilling av katalysatoren og polymeren, imidlertid ble trietylaluminium (TEA) anvendt som den organiske aluminiumforbindelsen B istedenfor tri-isobutylaluminium.

## EKSEMPLE 3 TIL 6

Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, imidlertid ble det anvendt hydrogenpartialtrykk på 20, 50, 5 og 2,5 kPa ved polymerisasjonen.

## EKSEMPEL 7

Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, men istedenfor 1,8-cineol ble difenyldimetoksysilan (DPDMS) benyttet som stereospesifikk forbindelse. Mengdene av forbindelsene D og C var slik at molforholdene Al/Ti og Al/DPDMS med hensyn på komponent A som skulle benyttes i 1b var henholdsvis 200 og 20.

## EKSEMPLE 8 TIL 11

Fremgangsmåten fra eksempel 7 ble gjentatt, imidlertid ble det anvendt hydrogenpartialtrykk på henholdsvis 20, 50, 5 og 2,5 kPa ved polymerisasjonen.

## EKSEMPEL 12

Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, imidlertid ble styren anvendt istedenfor 4-metyl-1-penten som prepolymeriseringsmonomer. Mengdene av forbindelsene B og C var slik at molforholdene Al/Ti og Al/1,8-cineol var henholdsvis 100 og 2,5 med hensyn på den faste komponenten A i katalysatoren.

## EKSEMPEL 13

Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, men en blanding av metyl-4-1-penten og styren ble benyttet som prepolymeriseringsmonomer med volumforhold 1:1. Polymerisasjonsperioden var 2 timer.

## EKSEMPEL 14

5 Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, men den stereo-  
spesifikke heterocykliske forbindelsen (C) benyttet i 1 ble  
ikke tilsatt til oppløsningen fremstilt i 1a, inntil  
tredjedelen nevnt i 1b var separert for å tilsettes til den  
faste komponenten av katalysatoren. Mengden av forbindelsene  
B og C var slik at molforholdene Al/Ti og Al/1,8-cineol var  
henholdsvis 100 og 2,5 med hensyn på den fastekomponent A av  
10 katalysatoren. Polymerisasjonsperioden var 1,5 timer.

## EKSEMPEL 15

15 Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, men den faste  
prepolymeriserte katalysatoren fremstilt i 1b ble separert  
fra oppløsningen og vasket to ganger med n-pentan og tørket i  
en nitrogenstrøm. Polymerisasjonen ble utført som i del 2 i  
eksempel 1, bortsett fra at den tørkede prepolymeriserte  
katalysatoren fremstilt ovenforble oppslemmet i 30 ml n-  
pentan og til denne blandingen ble forbindelsene B og C  
20 tilsatt i slike mengder at cineol-molforholdene Al/Ti og  
Al/1,8-cineol var henholdsvis 50 og 1,25 med hensyn på den  
faste katalysaorkomponenten A som skulle benyttes.

## EKSEMPEL 16

25 Den faste komponenten A, n-pentan tørket på molekylærsikter,  
trietylaluminium (TEA) (organisk aluminiumforbindelse B) og  
defenyldimetoksysilan (DPDMS) (stereospesifikk hetero-  
forbindelse C) ble innveid i en glassflaske fylt med  
inertgass (N<sub>2</sub>) og utstyrt med en kork. Oppløsningen fikk stå  
30 i 5 minutter. Mengdene av forbindelsene B og C var slik at  
molforholdene Al/Ti og Al/DPDMS var henholdsvis 5 og 10 med  
hensyn på den faste komponenten A av katalysatoren. Pre-  
polymerisasjonen ble utført i en glassbeholder. Reaktoren ble  
fylt med nitrogen. For å forbedre blandbarheten ble poly-  
propylen med en partikkelstørrelse på 0,2 til 0,5 mm tilsatt.  
35 Katalysatorblandingen fremstilt ovenfor ble blandet med den  
ovenfor angitte polypropenen og pentanen ble fordampet ved en

temperatur på 50°C ved hjelp av nitrogenstrømmen. Prepolymerisasjonen ble utført på en slik måte at 4-metyl-1-pentangass fra en adskilt fordampner ble ført inn i den prepolymeriserte og tørkede katalysatoren fremstilt som angitt ovenfor, ved en temperatur på 130°C i løpet av 20 minutter under kraftig omrøring. Polymerisasjonen ble utført som i del 2 av eksempel 1.

#### EKSEMPEL 17

Frengangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, men ved en polymerisasjonstemperatur på over 45°C og med et hydrogenpartialtrykk på 20 kPa.

#### EKSEMPEL 18

Prepolymerisasjonen ble utført på samme måte som i eksempel 1. Polymerisasjonen ble utført i den flytende fasen, slik at den flytende fasen besto av 1-buten. Polymerisasjonstemperaturen var 20 til 40°C. Partialtrykkene av hydrogen og 1-buten var henholdsvis 10 og 410 kPa. Polymerisasjonsperioden var 0,5 timer.

#### EKSEMPEL 19

Prepolymerisasjonen ble utført på samme måte som i eksempel 1. Polymerisasjonen ble utført i den flytende fasen med en blanding av 1-buten og isobutan, molforhold 1:1, som medium ved en polymerisasjonstemperatur på 28°C. Ekvivalentpartialtrykkene av hydrogen og 1-buten var 10 og 410 kPa. Polymerisasjonsperioden var 3 timer.

#### EKSEMPEL 20

Frengangsmåten fra eksempel 14 ble gjentatt, imidlertid ble styren anvendt som prepolymeriseringsmonomer istedenfor 4-metyl-1-penten. Polymerisasjonsperioden var 3 timer.

#### EKSEMPEL 21

Frengangsmåten fra eksempel 14 ble gjentatt, imidlertid ble difenyldimetoksysilan (DPDMS) anvendt som stereospesifikk

forbindelse C istendenfor 1,8-cienol. Mengdene av forbindelsene B og C var slik at molforholdene Al/Ti og Al/DPDMS var henholdsvis 200 og 20 med hensyn på den faste komponenten A av katalysatoren. Polymerisasjonsperioden var 3 timer.

5

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 1

##### 1. Fremstillinger

80 mg av den samme faste komponent A av katalysatoren som i eksempel 1 ble innveid i en glassflaske fylt med inertgass (N<sub>2</sub>) og utstyrt med en kork, 40 ml n-pentan tørket på molekylarsikter, så vel som de ønskede mengdene av organisk aluminiumforbindelse B (= tri-isobutylaluminium, TIBA) og den stereospesifikke forbindelsen C (= 1,8-cineol) ble tilsatt. Oppløsningen fikk stå i 5 minutter. Mengdene av forbindelsene B og C var slik at molforholdene Al/Ti og Al/1,8-cineol var henholdsvis 50 og 1,25 med hensyn på den faste katalysator-komponenten A.

15

##### 2. Utførelse av polymerisasjonen

For å forbedre blandingen ble 50 g polymer, f.eks. poly-1-buten eller polypropylen med en partikkelstørrelse mellom 0,2 og 0,5 mm innført i en stålreaktor på 4 dm<sup>3</sup>, utstyrt med en rører. Reaktoren var fylt med nitrogen. Deretter ble katalysatorblandingen fremstilt som angitt ovenfor tilsatt til reaktoren. Blandehastigheten ble innstilt på 200 rpm. Temperaturen av reaktoren ble hevet til 55°C samtidig som nitrogen ble ført gjennom reaktoren. Pentan ble tømt i gassform sammen med nitrogenstrømmen. Når all pentan var tømt fra reaktoren i løpet av ca. 10 til 20 minutter ble tilsatsen av nitrogen stoppet og reaktorens utløp ble lukket. Deretter ble hydrogen- og nitrogengass tilsatt til reaktoren i slike mengder at partialtrykkene var henholdvis 10 og 300 kPa. Blandehastigheten ble innstilt på 400 rpm. Deretter ble tilsatsen av 1-buten i reaktoren gjennom et oppvarmet tilførselsrør startet, slik at tilførselshastigheten ikke var for høy under trykkøkningen. Følgelig forhindret man at 1-buten ble flytendegjort. Partialtrykket av 1-buten ble hevet

20

25

30

35

til 500 kPa for varigheten av polymerisasjonen. Det samlede trykket under polymerisasjonen var følgelig 810 kPa. Polymerisasjonen ble fortsatt i 3 timer hvorefter blanderhastigheten ble innstilt på 200 rpm. Tilførselsrøret for 1-buten ble stengt og tømmerøret fra reaktoren ble åpnet mens samtidig produktet ble vasket med nitrogengass. Reaktoren ble åpnet og produktet ble fjernet for karakterisering.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPLER 2 OG 3

Fremgangsmåten fra sammenligningseksempel 1 ble gjentatt, imidlertid var partialtrykket av hydrogen ved polymerisasjonen 5 og 2,5 kPa og polymerisasjonstemperaturen var 50°C.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 4

Fremgangsmåten fra sammenligningseksempel 1 ble gjentatt, imidlertid ble difenyldimetoksysilan DPDMS anvendt som stereospesifikk forbindelse C istedenfor 1,8-cineol. Mengdene av forbindelsene B og C var slik at molforholdene Al/Ti og Al/DPDMS var henholdsvis 200 og 20 med hensyn på den faste katalysatorkomponenten A som skulle benyttes. Partialtrykket av hydrogen ved polymerisasjonen var 20 kPa og polymerisasjonstiden var 4 timer.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 5

Fremgangsmåten fra sammenligningseksempel 4 ble gjentatt, men partialtrykket av hydrogen var 5 kPa, polymerisasjonstiden var 3 timer og polymerisasjonstemperaturen 65°C.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 6

Fremgangsmåten fra sammenligningseksempel 4 ble gjentatt, partialtrykket av hydrogen ved polymerisasjonen var imidlertid 2 kPa.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 7

Fremstillingene fra sammenligningseksempel 1 ble gjentatt, imidlertid ble polymerisasjonen utført som eksempel 19. Polymerisasjonstiden var 2 timer og polymerisasjonstempera-

turen var 20 til 85°C. Den derved dannede polymeren hadde form av en hel klump i reaktoren.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 8

Fremgangsmåten fra sammenligningseksempel 1 ble gjentatt, imidlertid ble polymerisasjonen utført som i eksempel 19. Polymerisasjonstiden var 3 timer og polymerisasjonstemperaturen 20 til 28°C.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 9

Prepolymerisasjonen ble utført ved å anvende 1-buten som monomer og n-pentan som inert medium. Prepolymerisasjonstemperaturen var 20°C. Den prepolymeriserte katalysatoren dannet et pastalignende produkt i mediet og var ikke polymeriserbar.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 10

Prepolymerisasjonen ble utført ved å anvende propen som monomer og heptan som inert medium. Prepolymerisasjonstemperaturen var 40°C og det samlede trykket 20 kPa. Difenyldimetoksysilan DPDMS ble benyttet som stereospesifikk forbindelse C. Mengdene av forbindelsene B og C var slik at molforholdene Al/Ti og Al/DPDMS var henholdsvis 4 og 0,4, med hensyn på den benyttede faste katalysatorkomponenten A. Prepolymerisasjonstiden var 1 time. En 2,4-gangers mengde av monomerern ble benyttet med hensyn på vekten av katalysatoren i prepolymerisasjonen. Den prepolymeriserte katalysatoren ble tørket før polymerisasjonen i nitrogenstrømmen. Polymerisasjonen ble utført som i sammenligningseksempel 1. Mengden av kponent B var slik at molforholdet Al/Ti var 200 med hensyn på den benyttede faste komponent A. Den stereospesifikke forbindelsen C ble ikke benyttet ved polymerisasjonen. Partialtrykket av hydrogen i polymerisasjonen var 20 kPa og polymerisasjonstiden var 4 timer.

## SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 11

Fremgangsmåten fra sammenligningseksempel 1 ble gjentatt, imidlertid ble trietylaluminium (TEA) benyttet som den organiske aluminiumforbindelsen B istedenfor tri-isobutyl-  
5 aluminium og difenyldimetoksysilan (DPDMS) som den stereo-spesifikke forbindelsen C.

10

15

20

25

30

35

Tabell 1

Resultater av polymerisasjonsforsøkene ifølge oppfinnelsen

| Eks.<br>nr. | Aktivitet<br>(x)<br>kgPB/gTi | Krystal-<br>linitet<br>(x)<br>% | Isotak-<br>tisitet<br>(x)<br>% | Smelte-<br>indeks<br>(x)<br>g/10 min. | Bulk-<br>tetthet<br>(x)<br>g/cm <sup>3</sup> | Klorid-<br>konsentrasjon<br>(x)<br>mg/kg |
|-------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------|
|             |                              |                                 |                                |                                       |                                              |                                          |
| 1           | 386                          | 55,3                            | 99,0                           | 0,12                                  | 0,41                                         | 44                                       |
| 2           | 128                          | 43,8                            | 98,8                           | 0,52                                  | 0,30                                         | 132                                      |
| 3           | 168                          | 34,6                            | 98,8                           | 0,52                                  | 0,38                                         | 101                                      |
| 4           | 85                           | 53,1                            | 97,7                           | 9,5                                   | 0,38                                         | 201                                      |
| 5           | 284                          | 52,7                            | 98,9                           | 0,13                                  | 0,39                                         | 60                                       |
| 6           | 208                          | 40,4                            | 98,9                           | 0,04                                  | 0,39                                         | 82                                       |
| 7           | 171                          | 48,2                            | 94,8                           | 2,3                                   | 0,40                                         | 100                                      |
| 8           | 184                          | 54,5                            | 98,6                           | 8,1                                   | 0,41                                         | 92                                       |
| 9           | 140                          | 71,2                            | 95,7                           | 57                                    | 0,40                                         | 122                                      |
| 10          | 123                          | 49,2                            | 95,6                           | 1,1                                   | 0,38                                         | 138                                      |
| 11          | 109                          | 52,0                            | 96,7                           | 0,30                                  | 0,41                                         | 156                                      |
| 12          | 126                          | 51,9                            | 98,3                           | 1,1                                   | 0,38                                         | 135                                      |
| 13          | 51                           | 50,2                            | 96,7                           | 2,0                                   | 0,26                                         | 335                                      |
| 14          | 190                          | 45,7                            | 97,1                           | 0,50                                  | 0,32                                         | 90                                       |
| 15          | 209                          | 42,5                            | 97,8                           | 0,23                                  | 0,36                                         | 82                                       |
| 16          | 23                           | 37,9                            | 96,5                           | 0,,98                                 | 0,38                                         | 760                                      |
| 17          | 223                          | 45,3                            | 98,9                           | 0,37                                  | 0,39                                         | 76                                       |
| 18          | 190                          | 36,3                            | 99,6                           | 0,01                                  | —                                            | 90                                       |
| 19          | 88                           | 48,5                            | 98,3                           | 0,90                                  | 0,37                                         | 194                                      |
| 20          | 132                          | 43,9                            | 98,5                           | 0,67                                  | 0,39                                         | 129                                      |
| 21          | 128                          | 41,3                            | 87,0                           | 0,17                                  | 0,38                                         | 133                                      |

Tabell 2

## Resultater fra sammenligningsforsøk

| 5  | Sammen-<br>lign. | Aktivitet<br>(x) | Krystal-<br>linitet | Isotak-<br>tisitet | Smelte-<br>indeks | Bulk-<br>tetthet         | Klorid-<br>konsentra-<br>sjon |
|----|------------------|------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------------|
|    | eks.<br>nr.      | kgPB/gTi         | (x)<br>%            | (x)<br>%           | (x)<br>g/10 min.  | (x)<br>g/cm <sup>3</sup> | (x)<br>mg/kg                  |
|    | 1                | 127              | 37,3                | 98,9               | -                 | 0,37                     | 133                           |
| 10 | 2                | 41               | 31,3                | 96,5               | 0,01              | 0,41                     | 438                           |
|    | 3                | 131              | 44,7                | 99,7               | 0,04              | 0,39                     | 130                           |
|    | 4                | 107              | 44,8                | 91,1               | 8,3               | 0,31                     | 158                           |
|    | 5                | 75               | 55,6                | 95,1               | 1,8               | 0,30                     | 228                           |
|    | 6                | 70               | 51,5                | 97,1               | 0,65              | 0,36                     | 244                           |
| 15 | 7                | 431              | 30,9                | 98,9               | 0,18              | -                        | 39                            |
|    | 8                | 67               | 41,6                | 94,8               | 0,18              | -                        | 254                           |
|    | 9                | -                | -                   | -                  | -                 | -                        | -                             |
|    | 10               | 177              | 58,0                | 94,5               | 49                | 0,40                     | 95                            |
|    | 11               | 104              | 55,1                | 87,6               | 270               | 0,44                     | 162                           |

20

(x) Egenskapene angitt i tabellene ble bestemt på følgende måte:

25 Aktivitet: Den samlede mengden av den fremstilte polymeren delt på mengden titan inneholdt i katalysatoren benyttet ved polymerisasjonen (enhet: kg polymer/g titan).

30 Krystallinitet: Relativ andel av smelteentalpien for den stabile krystallformen I av polymeren (kfr. Choi, S.Y., Rakus, J.P. og O'Toole, Polym. eng. Sci, August (1966), s. 349) med hensyn på smelteentalpien for den fullstendige krystallinske polymeren 125 J/g (%).

35 Isotaktisitet: Relativ andel av polymeren som er uoppløselig i dietyleter relativt til den samlede mengden polymer (%).

Smelteindeks: Ifølge standard ASTM 1238-85. Målebetingelser:  
vekt 2,16 kg, temperatur 190°C, smeltetetthet 0,797 g/cm<sup>3</sup>  
(g/10 min.).

5 Bulktetthet: Ifølge standard ASTM 1895-69 (g/cm<sup>3</sup> ).

Kloridkonsentrasjon: Beregnet ved hjelp av polymerutbyttet,  
idet det er kjent at den upolymeriserte katalysatoren  
inneholdt 46 vekt-% klor (mg klor/kg polymer = ppm).

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av en meget krystallinsk  
letthåndterbar polymer av 1-buten, som består av rundkorn,  
som er en homopolymer eller en kopolymer inneholdende enheter  
som stammer fra 1-buten og under ca. 10% av andre umettede  
monomerer, k a r a k t e r i s e r t v e d at 1-buten  
10 eller en blanding derav med andre monomerer polymeriseres i  
nærvar av en elektrondonor og eventuelt hydrogen ved hjelp av  
en Ziegler-Natta-katalysatorsammensetning, som er oppnådd  
ved prepolymerisasjon av flytende, monoetylenisk umettet C<sub>5</sub>-  
C<sub>12</sub>-hydrokarbon ved hjelp av en kombinasjon bestående av en  
katalysatorkomponent inneholdende en 4-verdig Ti-forbindelse  
15 på en MgCl<sub>2</sub>-bærer, en Al-alkylkokatalysator og en eller flere  
eventuelle elektrondonorer.

2.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at Ti-forbindelsen er TiCl<sub>4</sub>.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at 4-metyl-1-penten prepolymeriseres.

4.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at styren prepolymeriseres.

5.

35 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at 1,8-kineol  
anvendes som elektrondoner.

6.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-5,

k a r a k t e r i s e r t   v e d   a t (ko)polymeriseringen  
av 1-buten gjennomføres i gassfase.

7.

5   Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-5,  
k a r a k t e r i s e r t   v e d   a t (ko)polymerisasjonen  
av 1-buten gjennomføres som slam- eller oppslemmingspolymeri-  
sasjon.

10   8.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t  
v e d   a t mediet utgjøres av flytende 1-buten.

9.

15   Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-8,  
k a r a k t e r i s e r t   v e d   a t prepolymerisasjonen  
utføres ved romtemperatur.

10.

20   Katalysatorpreparat for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge  
krav 1, k a r a k t e r i s e r t   v e d   a t det utgjøres  
av et produkt dannet ved prepolymerisering av flytende,  
monoetylenisk umettet C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-hydrokarbon i nærvær av en fast  
katalysatorkomponent inneholdende en 4-verdig Ti-forbindelse  
25   på en MgCl<sub>2</sub>-bærer og en Al-alkylkokatalysator samt en eller  
flere eventuelle elektrondonorer.

11.

30   Katalysatorpreparat ifølge krav 10, k a r a k t e r i -  
s e r t   v e d   a t Ti-forbindelsen er TiCl<sub>4</sub>.

12.

Katalysatorpreparat ifølge krav 10 eller 11, k a r a k -  
t e r i s e r t   v e d   a t 4-metyl-1-penten er prepoly-  
35   merisert.

13.

Katalysatorpreparat ifølge krav 10 eller 11, k a r a k-  
t e r i s e r t v e d at styren er prepolymerisert.

5

10

15

20

25

30

35

FIG. 1. Gassfase-polymerisasjon av 1-buten

Den endelige aktiviteten av katalysatoren var 10,4 kg PB/g kat. = 386 kg PB/g Ti, når polymerisasjonstiden var 3 timer og 15 minutter.

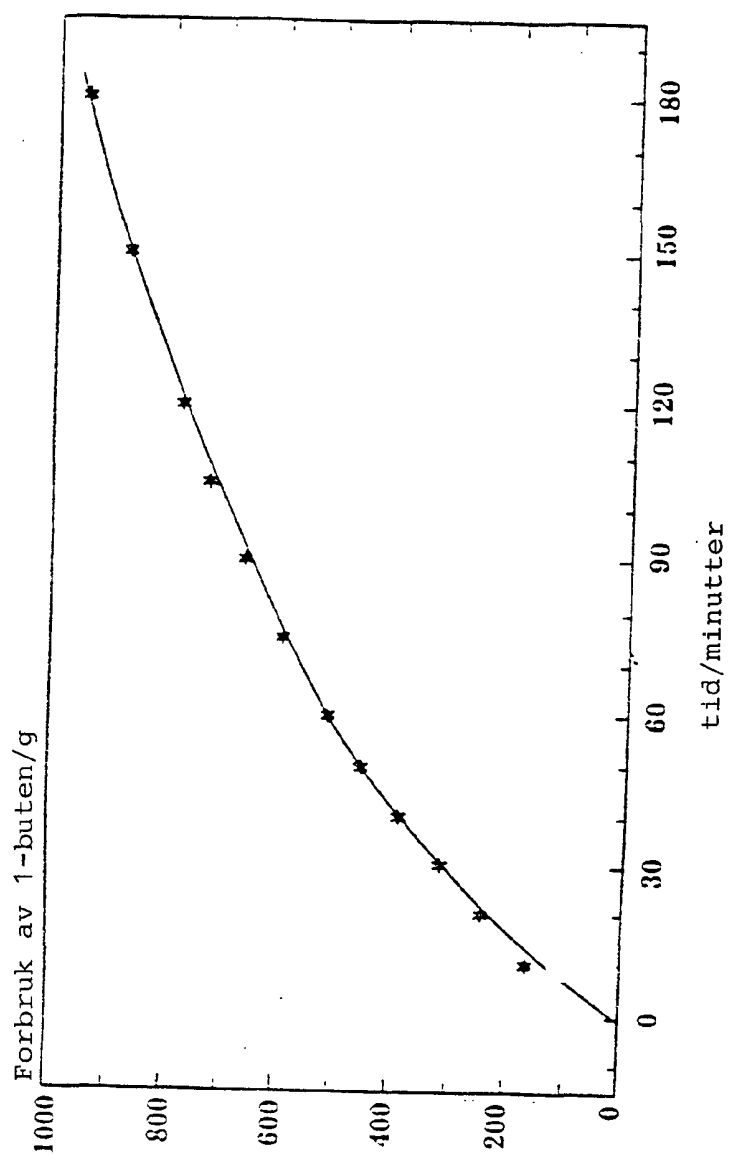


FIG. 2. DSC-diagrammet for poly-1-buten ved smelteområdet

