

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 146018 B



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1665/76

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>: C 08 F 4/64

(22) Indleveringsdag: 08 apr 1976

(24) Løbedag: 09 apr 1975

(41) Alm. tilgængelig: 08 apr 1976

(44) Fremlagt: 24 maj 1983

(86) International ansøgning nr.: —

(62) Stamansøgning nr.: 1527/75

(30) Prioritet: 17 apr 1974 IT 21516/74 10 jan 1975 IT 19166/75

(71) Ansøger: \*SNAMPROGETTI S.P.A.; Milano, IT.

(72) Opfinder: Sebastiano \*Cesca; IT, Alberto \*Greco; IT, Guglielmo \*Bertolini; IT, Mario \*Bruzzone; IT.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en titantri-  
chlorid-katalysatorkomponent

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en titantrichlorid-katalysatorkomponent ved hvilken titantetrachlorid reduceres med en metalforbindelse, eventuelt under anvendelse af en bærer, og det derved dannede kombinationsprodukt isoleres.

Det er kendt, at titanhalogenider, der er katalytisk aktive, er almindeligt anvendt ved lavtryks-polymerisation af  $\alpha$ -olefiner, hvorhos de fremstilles ved at reducere titantetrahalogenider med aluminiumalkyler eller -alkylhalogenider. Reaktionen gennemføres i almindelighed i en indifferent atmosfære og i nærværelse af et indifferent opløsningsmiddel. Den herved fremstillede katalysator anvendes derefter sammen med metalalkyler til polymerisation af  $\alpha$ -olefiner, suspenderet i et organisk opløsningsmiddel og under let tryk af den monomere.

DK 146018 B

Disse titanhalogenider er imidlertid forurenede på grund af aluminiumforbindelser og viser ikke særligt høj katalytisk aktivitet, hvorfor den endelige polymer kræver kostbare vaskeoperationer for at fjerne katalysatorrester. Der er også foreslået fremgangsmåder, ved hvilke titanhalogenider bæres på uorganiske forbindelser, således at der vindes polymerisationskatalysatorer med forøget effektivitet.

Som bærer er der for eksempel anvendt magnesiumoxid eller -hydroxychlorid, siliciumdioxid eller aluminiumoxid, hvilke forbindelser alle har et stort overfladeareal, men det skal bemærkes, at den katalytiske aktivitet af titanforbindelser på de ovennævnte materialer som katalysatorbærere i høj grad afhænger af den kemiske natur af bærerens overflade. Disse bærere må derfor ofte underkastes behandlinger med Grignard-derivater, aluminiumalkyler eller hydrogen for at forbedre deres egen effektivitet.

Fra U.S.-patentskrift 3.223.651 er det kendt at foretage polymerisation af  $\alpha$ -olefiner under anvendelse af et katalysatorsystem, der består af en organoaluminiumforbindelse og et kombinationsprodukt af titantrichlorid og et overgangsmetalhalogenid, eventuelt afsat på en bærer. Det ifølge U.S.-patentskriftet anvendte katalysatorsystem er imidlertid et cokrystalliseret titan-, vanadium- og aluminiumprodukt og har derfor den ulempe, at aluminium'et indgår i samme forbindelse som titanhalogenidet med de deraf følgende allerede omtalte ulemper.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af en titantrichlorid-katalysatorkomponent, ved hvilken titantetrachlorid reduceres med en metalforbindelse, eventuelt under anvendelse af en bærer, og det herved dannede kombinationsprodukt isoleres, er ejendommelig ved, at en carbonylforbindelse af mangan, eventuelt under anvendelse af en bærer valgt blandt halogenider af metaller fra første og anden gruppe i det periodiske system, behandles med titantetrachlorid ved dets kogetemperatur, hvorefter overskud af titantetrachlorid fjernes, og det dannede kombinationsprodukt isoleres.

En på denne måde fremstillet titantrichlorid-katalysatorkomponent har den fordel ved polymerisationsprocesser af ovennævnte art at kunne indgå i et katalysatorsystem sammen med en separat organoaluminiumforbindelse. Der er med sådanne katalysatorsystemer opnået udmærket katalysatoraktivitet i nærværelse af hydrogen, og polymerisationen fører, for eksempel ved polymerisation af ethylen, til polymere med et snævert molekylvægtområde.

Når der til den foreliggende fremgangsmåde anvendes en metalhalogenidbærer, er det ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt, at denne metalhalogenidbærer imprægneres med en opløsning af nævnte carbonylforbindelse af mangan til tilvejebringelse af en manganmængde på fra 0,1 til 10 vægt% baseret på bærervægten, fortrinsvis fra 1 til 3 vægt%, og behandles med tilbagesvalende titantetrachlorid, hvorefter overskud af titantetrachlorid fjernes. Der kræves ingen forudgående behandling

af bæreren ud over tørring ved termisk behandling. Som opløsningsmiddel for carbonylforbindelsen kan anvendes et carbonhydrid-opløsningsmiddel.

Når der ikke anvendes nogen bærer, opnås titantrichlorid-katalysatorkomponenten ved blot at omsætte carbonylforbindelsen af mangan med titantetrachlorid ved dettes kogetemperatur indtil endt luftartudvikling. Det herved vundne faste produkt frafiltreres og vaskes til fuldstændig fjernelse af  $\text{TiCl}_4$ . Herved vindes en fast opløsning af manganchlorid i titantrichlorid.

Polymerisationsreaktioner under anvendelse af den omhandlede titantrichlorid-katalysatorkomponent kan gennemføres ved kendte metoder, for eksempel hensigtsmæssigt i nærværelse af et carbonhydridopløsningsmiddel og hensigtsmæssigt ved temperaturer beliggende fra 0 til  $200^\circ\text{C}$ , fortrinsvis fra 20 til  $120^\circ\text{C}$ , og ved tryk beliggende fra 0,1 til 50 atmosfærer.

Polymerisationen kan gennemføres i en stålautoklav forsynet med en ankeromrører, hvis operationerne gennemføres ved tryk højere end atmosfæretryk. Katalysatorkomponenten tilføres sammen med opløsningsmiddel og organoaluminiumforbindelsen.

Efter at autoklaven er termostateret ved polymerisationstemperaturen, indføres  $\text{H}_2$  og derefter ethylen ved det ønskede trykforhold.

Reaktionen standses ved tilsætning af alkohol til autoklaven.

Med særlig henvisning til de nedenstående eksempler bliver opløsningsmidlet, organoaluminiumforbindelsen  $\text{Al}(\text{i-butyl})_3$  (ved en koncentration på 0,2 volumenprocent) og katalysatorkomponenten, der er forfremstillet som ovenfor nævnt, indført i autoklaven, der er termostateret ved  $85^\circ\text{C}$ . Ethylentrykket holdes konstant under hele forsøget, der varer seks timer.

De følgende eksempler vil henvide til disse operationsbetingelser som "standard-polymerisation". De vundne polymere tørres i vakuum indtil konstant vægt forud for vurdering af udbytterne.

Opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eksempler.

#### Eksempel 1

10 g  $\text{NaCl}$ , der var fint formalet og tørret i ovn ved  $400^\circ\text{C}$ , blev behandlet i tilbagesvalende  $\text{TiCl}_4$  ( $50 \text{ cm}^3$ ) sammen med  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (0,5 g) i 6 timer. Et produkt blev frafiltreret, vasket med ligroin og tørret i vakuum. Produktet viste følgende sammensætning:

$$\text{Ti} = 1,83\%$$

$$\text{Mn} = 1,10\%$$

Ved anvendelse af 200 mg af dette produkt ved en standard-polymerisation med en polymerisationstid på 6 timer ved  $\text{P}_{\text{H}_2}/\text{P}_{\text{C}_2\text{H}_4} = 10/10$ , vandtes 278 g polymer med  $\text{MF}_{2,16} = 0,800$ ,  $\text{MF}_{21,6} = 30,784$ ,  $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16} = 38,48$  og indeholdende 13,2

ppm af Ti eller 21,5 ppm af Ti + Mn.

#### Eksempler 2-5

Den samme katalysator som i Eksempel 1 anvendtes i fire polymerisationsforsøg varende 2 timer ved forskellige værdier for partialtrykforholdet mellem  $H_2$  og  $C_2H_4$ . Disse forsøg er omtalt i følgende tabel:

| Eks. | katalysator, mg | $P_{H_2}/P_{C_2H_4}$ | $MF_{2,16}$ | $MF_{21,6}$ | $MF_{21,6}/MF_{2,16}$ | g polymer | ppm Ti | ppm Mn+Ti |
|------|-----------------|----------------------|-------------|-------------|-----------------------|-----------|--------|-----------|
| 2    | 155             | 8/12                 | 0,09        | 3,91        | 41,2                  | 180       | 15,07  | 25,2      |
| 3    | 265             | 12/8                 | 1,42        | 44,99       | 31,7                  | 116       | 41,7   | 67        |
| 4    | 321             | 10/5                 | 6,234       | 207,66      | 33,3                  | 65        | 90     | 145       |
| 5    | 500             | 15/5                 | 9,59        | 316,04      | 32,9                  | 90        | 105,5  | 161       |

#### Eksempel 6

16,8 g NaCl, der var fint formålet (samme som i Eksempel 1), blev underkastet tilbagesvalende  $TiCl_4$  (50 ml) sammen med  $Mn_2(CO)_{10}$  (0,5 g) i 4 timer.

Et produkt blev frafiltreret, vasket flere gange med hexan og tørret og viste følgende sammensætning:

$$Ti = 0,97\%$$

$$Mn = 0,49\%$$

Af dette produkt anvendtes 245 mg ved et polymerisationsforsøg varende 2 timer ved relative tryk af  $H_2$  og  $C_2H_4$  på 8/12 atm.

Der vandtes 65 g polymer med  $MF_{2,16} = 0,263$ ,  $MF_{21,6} = 8,47$ ,  $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 32,2$  og indeholdende 36,5 ppm af Ti eller 55 ppm af Ti + Mn.

#### Eksempel 7

KCl, der var fint formålet og tørret ved  $400^\circ C$  (5 g), blev suspenderet i  $TiCl_4$ , og der blev tilbagesvalet i 4 timer sammen med  $Mn_2(CO)_{10}$  (0,18 g).

Et produkt blev frafiltreret, vasket med hexan og tørret i vakuum og viste følgende sammensætning:

$$Ti = 2,29\%$$

$$Mn = 0,68\%$$

Af dette produkt anvendtes 158 mg ved en polymerisation på 6 timer ved relative tryk  $H_2/C_2H_4$  på 8/12 atm. Der vandtes 466 g af en polymer med  $MF_{2,16} = 0,331$ ,  $MF_{21,6} = 11,55$ ,  $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 348$  og indeholdende 7,77 ppm af Ti og 10,35 ppm af Ti + Mn.

## Eksempel 8

$\text{MgCl}_2$  (10 g), der forud var tørret under en  $\text{HCl}$ -strøm ved  $350^\circ\text{C}$ , blev under omrøring underkastet tilbagesvalende  $\text{TiCl}_4$  (50 ml) sammen med  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (0,45 g) i 6 timer. Efter behandlinger svarende til de allerede beskrevne havde katalysatoren følgende sammensætning:

$$\text{Ti} = 0,90\%$$

$$\text{Mn} = 0,54\%$$

Ved anvendelse af 290 mg af dette produkt ved en polymerisation på 2 timer ved  $\text{P}_{\text{H}_2}/\text{P}_{\text{C}_2\text{H}_4}$  lig 10/5 vandtes 53 g polymer med  $\text{MF}_{2,16} = 2,96$ ,  $\text{MF}_{21,6} = 110,6$ ,  $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16} = 37,2$  og indeholdende 49,2 ppm af Ti eller 78,6 ppm af Mn + Ti.

## Eksempel 9

5,9 g  $\text{KCl}$ , der var fint formalet og tørret, blev tilbagesvalet med 0,53 g  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$  og  $30 \text{ cm}^3 \text{ TiCl}_4$  i 6 timer.

Et produkt blev frafiltreret, vasket med ligroin og tørret i vakuum og havde følgende sammensætning:

$$\text{Ti} = 2,80\%$$

$$\text{Mn} = 1,40\%$$

Af dette produkt blev 305 mg anvendt i en ethylenpolymerisation under samme betingelser som i Eksempel 4, hvorved vandtes 190 g polymer med  $\text{MF}_{2,16} = 8,29$ ,  $\text{MF}_{21,6} = 300,46$ ,  $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16} = 36,24$  og indeholdende 45 ppm af Ti eller 67 ppm af Ti + Mn.

## Eksempel 10

Ved anvendelse af 292,3 mg af det samme produkt som i Eksempel 9 ved en ethylenpolymerisation under samme betingelser som i Eksempel 5 vandtes 145 g polymer med  $\text{MF}_{2,16} = 15,23$ ,  $\text{MF}_{21,6} = 453$ ,  $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16} = 29,74$  og indeholdende 56 ppm af Ti eller 84 ppm af Ti + Mn.

## Eksempel 11

$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$  blev fremstillet ved at lede en langsom chlorstrøm gennem en opløsning af  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  i  $\text{CCl}_4$  ved  $0^\circ\text{C}$ , fordampe den flygtige del i vakuum og sublimere ved  $40^\circ\text{C}$  og 0,1 mm Hg (Abel og Milkinson, J. Chem.Soc. 1501, (1959)). Der vandtes det ønskede produkt, der havde et chlorindhold på 15,37% mod teoretisk 15,21%.

Det vundne produkt blev omsat med overskud af  $\text{TiCl}_4$  og kogt indtil endt luftartudvikling (ca. 16 timer).

Et violet fast stof vandtes, der blev frafiltreret, vasket med ligroin for at fjerne overskud af  $\text{TiCl}_4$  og tørret i vakuum, og som viste følgende elementæranalyse:

|     | Fundet | Teoretisk for $\text{TiCl}_3, \text{MnCl}_2$ |
|-----|--------|----------------------------------------------|
| Ti% | 19,25  | 17,11                                        |
| Mn% | 20,20  | 19,60                                        |
| Cl% | 60,20  | 63,27                                        |

Det herved vundne produkt anvendtes til polymerisation af ethylen under betingelserne omtalt som "standard-polymerisation". Resultaterne er anført i følgende tabel:

Katalysatorsystem  $\text{MnTiCl}_5$  (uden bærer) -  $\text{Al}(\text{i-butyl})_3$

| Eks. | katalysator, mg | $\text{P}_{\text{H}_2} / \text{P}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ | tid timer | $\text{MF}_{2,16}$ | $\text{MF}_{21,6}$ | $\text{MF}_{21,6} / \text{MF}_{2,16}$ | Udbytte, g | ppm Ti | ppm Ti+Mn |
|------|-----------------|-----------------------------------------------------------|-----------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|------------|--------|-----------|
| 11   | 30,5            | 5/5                                                       | 2         | 1,36               | 49,86              | 36,7                                  | 165        | 36     | 73        |
| 12   | 16,5            | 5/5                                                       | 6         | 1,27               | 53,6               | 42,2                                  | 190        | 16     | 33        |
| 13   | 13,4            | 3/7                                                       | 2         | -                  | 1,53               | -                                     | 110        | 24     | 49        |
| 14   | 18              | 6/4                                                       | 2         | 2,76               | 106,45             | 38,5                                  | 58         | 60     | 123       |
| 15   | 26,6            | 7/3                                                       | 2         | 3,96               | 165,90             | 41,8                                  | 75         | 68     | 140       |

#### P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en titantrichlorid-katalysatorkomponent, ved hvilken titantetrachlorid reduceres med en metalforbindelse, eventuelt under anvendelse af en bærer, og det herved dannede kombinationsprodukt isoleres, k e n d e t e g n e t ved, at en carbonylforbindelse af mangan, eventuelt under anvendelse af en bærer valgt blandt halogenider af metaller fra første og anden gruppe i det periodiske system, behandles med titantetrachlorid ved dets kogetemperatur, hvorefter overskud af titantetrachlorid fjernes, og det dannede kombinationsprodukt isoleres.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, ved hvilken der anvendes en bærer, k e n d e t e g n e t ved, at nævnte metalhalogenidbærer imprægneres med en opløsning af nævnte carbonylforbindelse af mangan til tilvejebringelse af en manganmængde på fra 0,1 til 10 vægt% baseret på bærervægten, fortrinsvis fra 1 til 3 vægt%, og behandles med tilbagesvalende titantetrachlorid, hvorefter overskud af titantetrachlorid fjernes.

Fremdragne publikationer: