



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **179329**

(13) B

(51) Int Cl⁶ C 08 F 4/654, 4/02, 10/00

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	921185	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	26.03.92	søknadsnummer	
(24) Løpedag	26.03.92	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	28.09.92	(30) Prioritet	27.03.91, IT, MI91A000813
(44) Utlegningsdato	10.06.96		

(71) Søker	Himont Inc, P.O. Box 15439, Wilmington, DE 19850-5439, US
(72) Oppfinner	Giampiero Morini, Voghera, IT
	Enrico Albizzati, Arona, IT
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, 0306 OSLO

(54) **Benevnelse** **Katalysatorbestanddel for anvendelse ved polymerisasjon av olefiner**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A1 0344755, GB A 2028347

(57) **Sammendrag**

Katalysatorbestanddel anvendt ved polymerisasjon av olefiner, fremstilles ved å omsette et fireverdig titanhalogenid eller -halogenalkoholat og en elektrondonorforbindelse med et fast stoff omfattende en porøs polymer bærer som har en porøsitet større enn 0,5 cm³/g, på hvilket det er avsatt et magnesiumhalogenid eller en magnesiumforbindelse som ikke inneholder Mg-C-bindinger og som kan omdannes til et dihalogenid. Den mengde magnesium som er båret på oksidet før omsetningen med titanforbindelsen og som er til stede i den endelige katalysatorbestanddel etter omsetningen med titanforbindelsen, utgjør fra 6 til 12 vekt% av katalysatorbestanddelens vekt.

Foreliggende oppfinnelse angår en katalysatorbestanddel for polymerisasjon av olefiner av type $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er hydrogen eller et lineært eller forgrenet alkylradikal med 1-6 karbonatomer, eller et arylradikal.

Det er kjent å fremstille katalysatorbestanddeler omfattende et titanhalogenid og magnesiumhalogenider ved å avsette disse på metalloksider som silika og alumina, eller på porøse polymerbærere som styren-divinylbenzen-harpikser.

Spesielt angis i britisk patentskrift nr. GB-A-2028347 at katalysatorbestanddeler båret på inerte bærere som silika og alumina vanligvis fremstilles ved å impregnere disse bærere med MgCl_2 -løsninger, fordampe løsningsmidlet og omsette det oppnådde faste produkt med en forbindelseseavetovergangs-
metall, spesielt titan. Den største mengde MgCl_2 avsatt på bæreren før omsetningen med overgangsmetallforbindelsen er 75 vekt%, tilsvarende ca. 19 vekt% Mg. I dette tilfelle er aktiviteten hos katalysatorene fremstilt av de ovennevnte katalysatorbestanddeler slik i forhold til magnesium-innholdet at aktiviteten øker med avtagende magnesiuminnhold, og den begynner å avta når magnesiuminnholdet avtar til verdier mindre enn 2 vekt%. Maksimum aktivitet oppnås når magnesiuminnholdet er mellom 2 og 3 vekt%, og ifølge eksemplene oppnås ca. 5000 g polyetylen/g katalysatorbestanddel pr time og etylenatmosfære. Fordi det ikke er elektrondonorer til stede i den bærede bestanddel, er ovennevnte katalysatorer ikke egnet til å fremstille α -olefinpolymerer med høy stereoregularitet.

Bærede katalysatorbestanddeler oppnådd ved å impregnere et metalloksid, slik som silika og alumina, med en organometallisk magnesiumforbindelse, spesielt valgt blant Mg-alkyl- og Grignard-forbindelser, og så omsette bæreren med en titanhalogenidforbindelse, er kjent fra britisk patentskrift GB-A-1306044. Magnesiuminnholdet i den således oppnådde bærede bestanddel er ca. 4 vekt%, som vist i eksemplene. Katalysatorene anvendes ved polymerisasjon av etylen, hvor utbyttene imidlertid ikke er tilstrekkelig høye (500-1400 g polymer/g katalysatorbestanddel pr. time ved utførelse med et etylen-trykk på 10 atm).

Fra US patentskrift 4263168 er det kjent at katalysatorbestanddeler for polymerisasjon av propylen og andre α -olefiner fremstilles ved å omsette et metalloksid, slik som silika og alumina som inneholder hydroksylgrupper på overflaten, med en organometallisk magnesiumforbindelse med formelen $MgR_{2-x}X_x$ (hvor R er et hydrokarbonradikal, X er et halogen og x er et tall mellom 0,5 og 1,5), og deretter omsette med en elektrondonorforbindelse og titantetraklorid.

Den organometalliske magnesiumforbindelse er i molart overskudd i forhold til hydroksylgruppene ved omsetningen, mens elektrondonorforbindelsen anvendes i mengder på opp til 1 mol pr. mol omsatt magnesiumforbindelse, fortrinnsvis 0,5 til 0,8 mol. Omsetningen med $TiCl_4$ utføres fortrinnsvis ved å anvende overskudd av $TiCl_4$.

Som en variant kan man omsette metalloksidet, enten før eller etter omsetningen med elektrondonorforbindelsen, med et halogeneringsmiddel i en slik mengde at det tilføres minst ett halogenatom pr. hydroksylgruppe. Halogeneringsmidlet kan også tilsettes under omsetningen med elektrondonorforbindelsen. Magnesiuminnholdet i de bærede forbindelser beskrevet i eksemplene overstiger ikke 7%. Aktiviteten hos katalysatorene fremstilt av de ovennevnte katalysatorbestanddeler er imidlertid svært lav, dvs. i størrelsesorden av et titalls gram polypropylen pr. gram katalysatorbestanddel ved normalt trykk.

Magnesiumhalogenid-baserte katalysatorer båret på porøse bærere, som har høy aktivitet og stereospesifisitet foruten å redusere innholdet av uønskede halogenerte forbindelser i polymeren, vil på en relativ enkel måte tillate kontroll med polymerens morfologi. I virkeligheten er det i moderne industrielle polyolefin-produksjonsprosesser behov for katalysatorer som kan frembringe polymerer som har kontrollerte morfologiske karakteristika (smal partikkelstørrelsesfordeling og tilstrekkelig høy romtetthet).

I offentliggjort europeisk patentsøknad EP-A-344755 beskrives katalysatorbestanddeler fremstilt ved å avsette et Mg-dihalogenid, eller Mg-forbindelser som kan omdannes til dihalogenider, på en porøs polymer bærer og så omsette det faste stoff med et titanhalogenid eller -halogenalkoholat, eventuelt i nærvær av en elektrondonorforbindelse. Mg-inn-

holdet i katalysatorbestanddelene beskrevet i eksemplene er på det meste 5,16 vekt%.

Aktiviteten hos de således oppnådde katalysatorer overstiger ikke 4000 g polymer/g katalysatorbestanddel ved polymerisasjon av propylen når titaninnholdet i katalysatorbestanddelen er 2-3 vekt%.

Polymerisasjonen utføres ved betingelser med ca. 7 atmosfærer propylen.

Eksemplene viser også at Ti/Mg-vektforholdet i katalysatorbestanddelene varierer fra 0,4 til 0,8.

Videre beskrives i offentliggjort europeisk patentsøknad EP-A-0434082 katalysatorbestanddeler omfattende et porøst metalloksid (for eksempel silika eller alumina), på hvilke det er avsatt et magnesiumdihalogenid, et titanhalogenid eller -halogenalkoholat og en elektrondonor valgt blant bestemte klasser av etere.

Eksemplene viser maksimale utbytter av isotaktisk polypropylen på ca. 4000 g/g katalysatorbestanddel ved utførelse med ca. 7 atmosfærer propylen, og et utbytte på 14000 g/g katalysatorbestanddel ved utførelse i flytende propylen.

I dette tilfelle skyldes den høye aktivitet nærværet av ovennevnte etere.

I katalysatorbestanddelene angitt i eksemplene er magnesiuminnholdet på det meste 5,5 vekt%, titaninnholdet varierer fra 1,5 til 2,5 vekt% og Ti-Mg-vektforholdet varierer fra 0,3 til 0,7.

I US 5064799 beskrives katalysatorbestanddeler fremstilt ved omsetning av et fireverdige titanhalogenid og en elektrondonorforbindelse med et fast stoff oppnådd ved å omsette et metalloksid som inneholder hydroksylgrupper på overflaten (slik som silika eller alumina) med en organometallisk magnesiumforbindelse med formelen $MgR_{2-x}X_x$, hvor R er et hydrokarbonradikal, X et halogen eller et OR- eller COX'-radikal (hvor X' er halogen) og x et tall mellom 0,5 og 1,5, anvendt i slike mengder at titanet ikke reduseres under den påfølgende omsetning av det faste stoff med titanhalogenidet.

I katalysatorbestanddelene angitt i eksemplene er maksimale magnesiuminnhold 10,65 vekt%, titaninnholdet er fra 2,5 til 5 vekt% og Ti/Mg-vektforholdet varierer fra 0,3 til

1,5. Maksimalt utbytte av isotaktisk polypropylen er ca. 28000 g/g katalysatorbestanddel i flytende propylen.

Det er nå uventet funnet at det er mulig å oppnå katalysatorer båret på porøse polymerer, som er spesielt aktive ved polymerisasjon av olefiner av type $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er hydrogen, et alkylradikal med 1-6 karbonatomer eller et arylradikal, spesielt fenyl, og som har høy stereospesifisitet og som er i stand til å danne en polymer med kontrollert morfologi.

Disse katalysatorer fremstilles ved å starte med en katalysatorbestanddel som er fremstilt ved å omsette et fireverdig titanhalogen eller titanhalogenalkoholat og en elektronondonorforbindelse med en porøs polymer bærer som har en porøsitet større enn $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, på hvilket det er avsatt et magnesiumhalogenid eller en magnesiumforbindelse som ikke inneholder Mg-C-bindinger og som kan omdannes til et dihalogenid. Disse katalysatorbestanddeler er kjennetegnet ved at den mengde magnesium som er båret på oksidet før omsetningen med titanforbindelsen og som er til stede i den endelige katalysatorbestanddel etter omsetningen med titanforbindelsen, utgjør fra 6 til 12 vekt% av katalysatorbestanddelens vekt, og at vektforholdet Ti:Mg er fra 0,5 til 0,22 og molforholdet Ti:elektronondonorforbindelse er fra 0,3:1 til 3:1.

Disse katalysatorers egenskaper er uventede fordi det basert på tidligere kunnskaper ikke kunne forutses at maksimum yteevne uttrykt som polymeraktivitet og morfologiske egenskaper, kunne oppnås med Mg-innhold på fra 6 til 12 vekt%.

Ovennevnte resultater er spesielt uventede når man tar i betraktning at:

- 1) med de nevnte Mg-innhold er titaninnholdet forholdsvist lavt og kan sammenlignes med innholdet i katalysatorbestanddelene beskrevet i europeisk patentsøknad EP-A-344755, som også er båret på porøse harpikser,
- 2) på tross av de lave Ti/Mg-vektforhold (typisk lavere enn 0,25) kan katalysatorbestanddelene ifølge oppfinnelsen gi utbytter av isotaktisk polypropylen som er påfallende høyere enn det som kan oppnås med noen av de tidligere beskrevne katalysatorbestanddeler.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er mengde Mg båret på den porøse polymerbærer før omsetningen med titanforbindelsene fra 6 til 12 vekt%, og den er fortrinnsvis valgt slik at den mengde Mg-forbindelse som oppnås avsatt på den porøse bærer, volummessig tilsvarende polymerens initialporøsitet. Med innhold av Mg-forbindelse som er høyere enn bærerens porøsitet, vil det frembringes katalysatorer som leder til polymerer med dårligere morfologiske egenskaper.

Ti:Mg-vektforholdet er lavere enn 0,25 og det er fortrinnsvis fra 0,22 til 0,05, det molare forhold Ti:elektron-donorforbindelse er fra 0,3:1 til 3:1, og fortrinnsvis er forholdet lik 1.

Den polymere bærer har en porøsitet som er større enn 0,5 ml/g, fortrinnsvis fra 1 til 3 ml/g, og dens porediameterfordeling er slik at minst 70% av porene har en radius som er større enn 100 Å, fortrinnsvis fra 150 til 350 Å (bestemmelser utført ved anvendelse av BET-metoden med nitrogenabsorpsjon).

Overflatearealet (BET) er vanligvis mellom 30 og 1000 m²/g. Den polymere bærer er fortrinnsvis i form av mikrosfæroidale partikler med diameter mellom 10 og 200 µm.

Enhver type polymermateriale som ikke reagerer med katalysatorbestanddelene og som kan oppnås i form av partikler med den ovennevnte porøsitet og porefordeling, kan anvendes.

Delvis tverrbundne polymerer som anvendes ved fremstillingen av ionebytteharpikser anvendes fortrinnsvis. Disse polymerer fremstilles av styrenmonomerer som styren, etylbenzen, vinyltoluen og metylstyren, og av tverrbindbare monomerer som divinylbenzen og divinyltoluen.

Fremgangsmåter for fremstillingen av delvis tverrbundne kopolymerer er beskrevet i offentliggjort europeisk patentsøknad EP-A-344755.

Den foretrukne polymer er delvis tverrbundne styren-divinylbenzen-kopolymerer.

Fremstillingen av katalysatorbestanddelene ifølge foreliggende oppfinnelse utføres ved å suspendere den polymere bærer i en oppløsning av et magnesiumdihalogenid eller en magnesiumforbindelse som kan omdannes til et dihalogenid, og så fordampe løsningsmidlet, eller ved å tilsette oppløsningen av magnesiumdihalogenid eller magnesiumforbindelse dråpevis til

det faste stoff så lenge dette beholder risleevnen. Fremgangsmåten kan gjentas et antall ganger. Utførelsestemperaturen er vanligvis i området fra 0 til 150°C.

Impregneringen av oksidet kan også utføres i et fluidisert sjikt således at bæreren alltid holdes strømmende.

Magnesiumforbindelser som kan anvendes inkluderer alkyl-Mg-halogenider, Mg-dialkyler, alkyl-Mg-alkoholater, Mg-dialkoholater, Mg-halogenalkoholater, Mg-dikarboksysilater, Mg-halogenkarboksylater og Mg-alkylkarbonater. Disse forbindelser blir vanligvis oppløst i alifatiske eller aromatiske hydrokarboner, eller i etere.

Magnesiumhalogenidene løses vanligvis i alkoholer, etere, ketoner og estere.

Foretrukne magnesiumforbindelser er: $MgCl_2$, $RMgCl$, $RMgBr$, MgR_2 , $Mg(OR')_2$, $ClMgOR'$, $BrMgOR'$, $Mg(OCOR)_2$, $RMgOR$ og $mMg(OR)_2 \cdot pTi(OR)_4$, hvor R er et C_{1-20} -alkylradikal, C_{3-20} -sykloalkylradikal eller et C_{6-20} -arylradikal, og hvor R' har samme betydning som R eller er $-Si(R)_3$, m og p er tall mellom 1 og 4.

Når bærerne inneholder magnesiumforbindelser som allerede er halogenerte eller som ikke inneholder Mg-alkylbindinger (dvs. at de ikke inneholder Mg-C-bindinger), fremstilles katalysatorbestanddelen ved å omsette bæreren med et overskudd av titanhalogenid eller -halogenalkoholat, fortrinnsvis $TiCl_4$, og med en elektrondonorforbindelse, vanligvis ved temperaturer på fra 0 til 135°C. Fast stoff separeres varmt fra overskuddet av titanforbindelse og vaskes forsiktig med vannfritt heksan eller heptan inntil alle klorioner er forsvunnet fra filtratet. Behandlingen med titanforbindelsen kan gjentas.

Når bæreren inneholder magnesiumforbindelser med Mg-alkylbindinger er det, for å oppnå høy aktivitet hos katalysatorene, nødvendig å omdanne magnesiumforbindelsene til magnesiumhalogenider eller til Mg-forbindelser som ikke kan redusere fireverdig titan, dvs. til forbindelser som ikke inneholder Mg-C-bindinger, før behandlingen med den ovennevnte titanforbindelse.

Forbindelser som kan anvendes for dette formål er f.eks. HCl , Cl_2 , $SiCl_4$, klorsilaner, $HSiCl_3$, Al-alkylhalogenider, vann, alkoholer, karboksylsyrer, ortoestere, estere, alde-

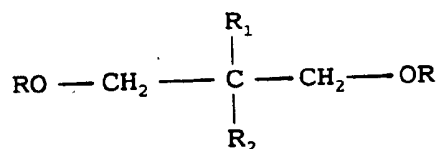
hyder, ketoner og karbondioksid. Disse forbindelser kan anvendes i støkiometriske mengder eller i overskudd i forhold til Mg-alkyl-bindingene ved en temperatur på fra 0 til 150°C.

Elektrondonorforbindelsen som anvendes ved syntetiseringen av stereospesifikke katalysatorbestanddeler kan bringes til å reagere før eller etter behandlingen med Ti-forbindelsen. Dersom den bringes til å reagere etter behandlingen er det hensiktsmessig å utføre omsetningen i et aromatisk hydrokarbonmedium, slik som benzen eller toluen, eller i et halogenert hydrokarbon.

De beste resultater oppnås imidlertid når elektrondonorforbindelsen bringes til å reagere før eller samtidig med titanforbindelsen.

Enhver elektrondonorforbindelse som kan danne komplekser med magnesiumhalogenidene og/eller de fireverdige titanhalogenider eller -halogenalkoholater kan anvendes ved fremstillingen av katalysatorbestanddelen ifølge foreliggende oppfinnelse. Eksempler på forbindelser som kan anvendes er estere, etere, ketoner, laktoner og forbindelser som inneholder N-, P- og/eller S-atomer. Foretrukne forbindelser er estere av tobasiske aromatiske karboksylsyrer, slik som ftalsyreestere, og estere av malonsyre, trimetyleddiksyre, ravsyre og karbonsyre.

Eterne beskrevet i EP-A-361494 med følgende formel er spesielt egnet:



hvor R, R₁ og R₂ er like eller forskjellige og er lineære eller forgrenede C₁₋₁₈-alkylgrupper, C₃₋₁₈-cykloalkylgrupper, C₆₋₁₈-arylgrupper, C₇₋₁₈-alkylarylgrupper eller -arylalkylgrupper, og hvor R₁ eller R₂ også kan være hydrogen. Spesielt er R metyl og R₁ og R₂, som kan være like eller forskjellige, er etyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, neopentyl, isopentyl, fenyl, benzyl eller cykloheksyl.

Representative eksempler på de nevnte etere er 2,2-

diisobutyl-1,3-dimetoksypropan, 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimetoksypropan, 2,2-bis(cykloheksylmetyl)-1,3-dimetoksypropan, 2,2-bis(cykloheksyl)-1,3-dimetoksypropan.

Spesifikke eksempler på estere er diisobutyl-, dibutyl-, dioktyl- og difenylftalat, benzylbutylftalat, diisobutyl- og dietylmalonat, etylpivalat, etylfenylkarbonat og difenylkarbonat.

Katalysatorbestanddelene ifølge foreliggende oppfinnelse danner sammen med Al-alkylforbindelser, fortrinnsvis Al-trialkyler, katalysatorer som er egnet for polymerisasjon av olefiner av type $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er hydrogen, et alkylradikal med 1-6 karbonatomer, eller et arylradikal, spesielt fenyl, og for polymerisasjon av blandinger av slike olefiner, eventuelt inneholdende mindre andeler dien.

Representative eksempler på Al-trialkylforbindelser er Al-trietyl, Al-triisobutyl, Al-tri-n-butyl og lineære eller sykliske forbindelser som inneholder to eller flere Al-atomer forbundet gjennom en bro med O- eller N-atomer, eller SO_4 - og SO_3 -grupper. Aluminiumdialkylhalogenider kan også anvendes i blanding med Al-trialkyler. Al-alkylforbindelsen anvendes i et Al/Ti-forhold vanligvis fra 1 til 1000.

For å forbedre katalysatorens stereospesifisitet er det ofte bedre å anvende sammen med en Al-alkylforbindelse en elektrondonorforbindelse i en mengde lik 0,01-0,25 mol pr. mol Al-alkylforbindelse.

Elektrondonorforbindelsen velges fortrinnsvis blant de etere og silisiumforbindelser som inneholder minst én Si-OR-binding (R er et hydrokarbonradikal), og 2,2,6,6-tetrametylpiperidin.

Når den faste katalysatorbestanddel inneholder en ester av en aromatisk tobasisk karboksylsyre, slik som ftalsyre, eller en ester av malonsyre, maleinsyre, trimetylleddiksyre, ravsyre eller karbonsyre, velges elektrondonorforbindelsen som anvendes sammen med Al-alkylforbindelsen fortrinnsvis blant silisiumforbindelser som inneholder minst én Si-OR-binding.

Eksempler på de nevnte silisiumforbindelser er fenyl-trietoksysilan, difenylmetoksysilan, dicyklopentyldimetoksysilan, metyl-tert-butyldimetoksysilan, metylcykloheksyldimetok-

sysilan, di-tert-butyldimetoksysilan og isopropyl-tert-butyl-dimetoksysilan.

Når det i katalysatorbestanddelen er en eter valgt blant dem beskrevet i EP-A-361494, er katalysatorens stereo-
5 spesifisitet høy nok til at det ikke kreves noen elektron-donorforbindelse sammen med Al-alkylet.

Olefinpolymerisasjonen utføres i henhold til kjente metoder, med utførelse i væskefase, i flytende monomer eller i en monomerløsning i et inert hydrokarbonløsningsmiddel, eller
10 i gassfase, eller også ved å kombinere polymerisasjonstrinnene omfattende gassfase og flytende fase.

Polymerisasjonstemperaturen er vanligvis fra 0 til 150°C, fortrinnsvis fra 60 til 100°C. Utførelsen finner sted ved atmosfæretrykk eller høyere trykk.

15 Katalysatorbestanddelene ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes både ved homopolymerisasjon og kopolymerisasjon av olefiner. I tilfelle kopolymerer anvendes katalysatorene f.eks. ved fremstillingen av randomiserte krystallinske kopolymerer av propylen med mindre andeler av etylen, eventuelt
20 med buten og høyere α -olefiner, eller ved fremstillingen av elastomere etylenkopolymerer som eventuelt inneholder mindre andeler av et dien (slik som butadien og heksadien-1,4).

Katalysatorbestanddelene ifølge foreliggende oppfinnelse kan også anvendes ved sekvensiell polymerisasjon av pro-
25 pylen og blandinger av dette med etylen og/eller buten og høyere α -olefiner for dannelsen av slagfast polypropylen.

Før polymerisasjon kan katalysatoren prekontaktes med små mengder olefinmonomer (prepolymerisasjon) enten ved utførelse i suspensjon i et hydrokarbonløsningsmiddel (slik som
30 heksan og heptan) og polymerisasjon ved en temperatur på fra værelsestemperatur til 60°C således at det dannes en polymermengde på 0,5-3 ganger vekten av den faste katalysatorbestanddel, eller ved utførelse i flytende monomer således at det i dette tilfelle dannes opp til 1000 g polymer pr. g fast katalysatorbestanddel.
35

Eksempel 1

1-A) Syntetisering av styren-divinylbenzen-harpiks.

I en 2 l reaktor ble det fylt et suspensjonssystem bestående av destillert vann (450 ml), en 5% vandig løsning av "ROAGIT S", produsert av Rohm and Haas, justert til pH 7 med NaOH (16,2 ml), blekeleire ("PROLIT C10" fra Caffaro S.p.A.) (2,25 g) og NaCl (0,45 g).

Blandingen ble omrørt ved værelsestemperatur i 30 minutter og så tilført det separat fremstilte monomersystem bestående av 100 g styren, 67,5 g divinylbenzen (50%) i toluen (225 ml), og n-oktan (75 ml) som inneholdt 3 g benzoylperoksid. Polymerisasjonen ble utført under omrøring (350 opm) i løpet av 10 timer ved 80°C.

Den således oppnådde sfæriske kopolymer ble skilt fra ved sentrifugering og vasket gjentatte ganger med vann. Den ble så tørket og ekstrahert i 24 timer i "Kumagava" med aceton, og så etter tørking i 24 timer vasket med etanol, og etter ytterligere tørking vasket med en 1 M heptanløsning av AlEt_3 , så vasket med heptan og vakuumbørket.

En harpiks med overflateareal 376 m²/g og en 2,51 ml/g porøsitet (målt i nitrogen ifølge BET) ble således oppnådd.

1-B) Impregnering av harpiksen med butylmagnesiumklorid (BuMgCl).

En 250 ml rørreaktor utstyrt med et porøst septum i bunnen ble på forhånd spylt med vannfri nitrogen gjennom septumet, og 2,5 g harpiks ble tilført ved værelsestemperatur under nitrogenstrøm. Deretter ble 25 ml av en 1 M løsning av BuMgCl i tetrahydrofuran (THF) tilsatt dråpevis idet harpiksen ble holdt suspendert av en nitrogenstrøm som hindret dannelse av agglomerat.

Når impregneringen er fullstendig vil harpiksens Mg-innhold være 7,6 vekt%.

1-C) Reaksjon mellom båret BuMgCl og etanol (EtOH).

Harpiksen impregnert med BuMgCl ble behandlet i samme reaktor som beskrevet over med 20 ml av en THF-løsning som inneholdt EtOH i en ekvimolekylær mengde med hensyn til det bærede BuMgCl . Mg-innholdet i det resulterende produkt var 7,9%.

1-D) Titanisering av det bærede harpiks.

Produktet fremstilt i 1-C ble satt sakte til 100 ml TiCl_4 under nitrogenatmosfære, med omrøring og ved værelsestemperatur. Deretter ble det tilsatt 2-i-amyl-2-i-propyl-1,3-dimetoksypropan (DMP) i mengder lik 1:3 mol med hensyn til det
5 bærede Mg, varmet til 100°C og tillatt å reagere ved denne temperatur i 2 timer.

Produktet ble så filtrert varmt, tilsatt ytterligere 100 ml TiCl_4 og behandlingen gjentatt ved 100°C i 2 timer. Deretter ble produktet filtrert varmt og vasket med vannfritt
10 n-heptan, to ganger ved 90°C og tre ganger ved værelsestemperatur.

Sammensetningen av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 1.

15 Eksempler 2 - 6

Fremgangsmåten og forbindelsene ifølge eksempel 1 ble anvendt, med unntak av at andre forbindelser enn etanol ble anvendt for å utføre behandlingene beskrevet i 1-C. De anvendte forbindelser og sammensetningen av de således opp-
20 nådde faste katalysatorbestanddeler er rapportert i tabell 1.

Eksempel 7

Fremgangsmåten og forbindelsene i eksempel 1 ble anvendt, med unntak av at et overskudd av gassformig saltsyre
25 ble anvendt i stedet for EtOH ved behandlingen i 1-C, idet syren ble boblet direkte inn i rørreaktoren. Sammensetningen av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 1.

30 Eksempel 8

Fremgangsmåten og forbindelsene i eksempel 7 ble anvendt, med unntak av at et overskudd av karbondioksid ble anvendt i stedet for saltsyre. Sammensetningen av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 1.

35

Eksempel 9

2,5 g harpiks oppnådd i eksempel 1-A ble suspendert i 20 ml EtOH i en rotavaporkolbe og omrørt under inert atmosfære ved værelsestemperatur i 1 time. EtOH ble så destillert av

under vakuum slik at det ble oppnådd et produkt som hadde risleevne, hvor EtOH-innholdet absorbert i ovennevnte produkt var lik 56 vekt%. Den impregnerte harpiks ble innført i rørreaktoren beskrevet i eksempel 1, hvorefter en løsning av 1 M BuMgCl i THF ble tilsatt dråpevis i støkiometrisk mengde med hensyn til EtOH. Mg-innholdet i den impregnerte harpiks var 9,5 vekt%. Titaniseringen ble utført som beskrevet i 1-D. Sammensetningen av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 2.

Eksempel 10

Frengangsmåten og forbindelsene i eksempel 9 ble anvendt, med unntak av at det absorberte EtOH ble fjernet ved oppvarming inntil EtOH-innholdet var lik 30 vekt%. Sammensetningen av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 2.

Eksempel 11

22,5 ml 1 M BuMgCl-løsning i THF ble ved værelsestemperatur og under inert atmosfære fylt i en rotavaporkolbe, deretter ble en støkiometrisk mengde EtOH med hensyn til BuMgCl tilsatt sakte under omrøring. Deretter ble det i den således oppnådde løsning suspendert 2,5 g av harpiksen fremstilt i eksempel 1-A og omrørt i 30 minutter, og THF ble fordampet inntil det ble oppnådd et rislebart fast produkt med et Mg-innhold på 7,1 vekt%. Den impregnerte harpiks ble titanert som beskrevet i eksempel 1-D. Sammensetningen av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 2.

Eksempel 12

2 g av harpiksen fremstilt i eksempel 1-A ble i en rotavaporkolbe ved værelsestemperatur og under inert atmosfære suspendert i en løsning som inneholdt 1,9 g MgCl₂ i 70 ml THF. Det ble så omrørt i 1 time og THF ble deretter fordampet inntil det ble oppnådd et rislebart fast produkt med et Mg-innhold på 6,8 vekt%.

Den impregnerte harpiks ble titanert som beskrevet i eksempel 1-D. Sammensetningen av den således oppnådde faste

katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 2.

Eksempel 13

Fremgangsmåten og forbindelsene i eksempel 12 ble
5 anvendt, med unntak av at en 20 ml n-heptanløsning som inne-
holdt 6,12 g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 \cdot 2.5\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ -addukt ble anvendt i
stedet for MgCl_2 i THF. Det oppnådde faste stoff hadde et Mg-
innhold lik 6 vekt%. Den impregnerte harpiks ble titanert som
beskrevet i eksempel 1-D. Sammensetningen av den således opp-
10 nådde faste katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 2.

Eksempel 14

5,5 g av harpiksen fremstilt i eksempel 1-A ble ved
værelsestemperatur og i inert atmosfære fylt på en 100 ml
15 kolbe utstyrt med dryppetilførsel og mekanisk omrører, deret-
ter ble 9,7 ml MgCl_2 -løsning i EtOH (konsentrasjon 150 g/l)
dryppet sakte inn i kolben under omrøring.
Løsningsmidlet ble fordampet, deretter ble dråpetilførselen og
fordampingen gjentatt ytterligere to ganger: 11,5 g av et fast
20 produkt som inneholdt 4,35 g (MgCl_2 lik et Mg-innhold på 9,6
vekt%, ble oppnådd.
Den impregnerte harpiks ble titanert som i eksempel 1-D. Sam-
mensetningen av den således oppnådde faste
katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 2.

Eksempel 15

Fremgangsmåten og forbindelsene i eksempel 1 ble an-
vendt, med unntak av at det i stedet for DMP ble anvendt
diisobutylftalat (DIBF) i et 1:3 molforhold med hensyn til den
30 bærede Mg ved titaniseringen beskrevet i 1-D. Sammensetningen
av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er
rapportert i tabell 2.

Sammenligningseksempel 1

35 Med anvendelse av reaktoren beskrevet i eksempel 1,
ble 2,5 g av harpiksen fremstilt i eksempel 1-A behandlet med
fuktig nitrogen inntil et vanninnhold på 3,5 vekt% ble
oppnådd. Den impregnerte harpiks ble så behandlet med 1 M
 BuMgCl i THF i ekvimolekylær mengde med hensyn til vannet, og

titanert som i eksempel 1-D.

Sammensetningen av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 2.

⁵ Sammenligningseksempel 2

Fremgangsmåten og forbindelsene i eksempel 1 ble anvendt, med unntak av at 2,5 g av harpiksen fremstilt i 1-A ble impregnert med 6 ml av en 1 M BuMgCl-løsning i THF. Sammensetningen av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er
¹⁰ rapportert i tabell 2.

Sammenligningseksempel 3

Fremgangsmåten og forbindelsene i eksempel 2 ble anvendt, med unntak av at DIBF ble anvendt i stedet for DMP ved
¹⁵ titaniseringen. Sammensetningen av den således oppnådde faste katalysatorbestanddel er rapportert i tabell 2.

Eksempler 16 - 30 og sammenligningseksempler 4 - 6
(Propylenpolymerisasjon)

²⁰ Metode A

I en 2000 ml autoklav av rustfritt stål utstyrt med ankeromrører, ble det under vakuum ved 20°C fylt 20 ml av en heptansuspensjon som inneholdt en avpasset mengde katalysatorbestanddel, 5 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 800 ml hydrogen og 500 g
²⁵ propylen. Innholdet ble varmet til 70°C og polymerisert i 3 timer. Den oppnådde polymer ble tørket og ekstrahert ved hjelp av kokende heptan for bestemmelse av isotaktisk indeks.

Metode B

Fremgangsmåten og forbindelsene i metode A ble
³⁰ anvendt, med unntak av at 0,25 mmol difenyldimetoksysilan (DPMS) og 5 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ble tilsatt til en heptansuspensjon som inneholdt katalysatorbestanddelen.

Anvendte metoder og katalysatorer,
³⁵ polymerisasjonsresultater og egenskapene til de oppnådde polymerer er rapportert i tabell 3.

Eksempel 31 (Etylenpolymerisasjon)

En suspensjon som inneholdt vannfri 1000 ml heptan, 5 mmol $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ og 52 mg av katalysatorbestanddelen fremstilt i eksempel 1 ble under vakuum ved 65°C ført inn i autoklaven

5 anvendt i eksempler 16-30, 4 atm hydrogen og etylen ble tilført opp til et totaltrykk på 11 atm. Innholdet ble polymerisert ved 70°C i 2 timer, idet monomeren ble tilført kontinuerlig for å holde trykket konstant. Etter filtrering og tørket ble 245 g polymer isolert. Et utbytte på 4700 g PE/g

10 katalysatorbestanddel ble oppnådd med en grenseviskositet på 1,9 dl/g og et F/E-gradforhold på 30 (MIE og MIF ble bestemt i henhold til ASTM D-1238).

Tabell 1

KATALYSATORBESTANDDELENS SAMMENSETNING

Eks. nr.	Reagens anvendt ved behandling C	Mg vekt%	Ti vekt%	Ti/Mg	DMP vekt%
1	etanol	8,8	1,6	0,18	12,6
2	eddiksyre	8,8	1,1	0,12	11
3	trimetyl-ortoformiat	9,0	1,6	0,17	11,0
4	metyletylketon	8,5	1,8	0,21	10,1
5	etylacetat	8,3	1,5	0,18	12,0
6	vann	9,8	1,7	0,17	9,2
7	saltsyre	11,7	1,9	0,16	10,5
8	karbondioksid	11,8	1,6	0,13	13,4

TABELL 2

KATALYSATORBESTANDDELENS SAMMENSETNING

Eks. nr.	Mg vekt%	Ti vekt%	Ti/Mg	DMP vekt%	DIBF vekt%
9	10,9	2,0	0,18	17,6	--
10	8,7	1,8	0,21	7,4	--
11	8,5	1,4	0,16	13,9	--
12	8,8	1,5	0,17	9,6	--
13	10,3	2,0	0,19	19,7	--
14	9,7	1,4	0,14	13,1	--
15	8,6	1,8	0,21	--	13,6
1 sam.lign.	3,2	0,8	0,25	2,3	--
2 sam.lign.	3,6	0,9	0,25	2,4	--
3 sam.lign.	3,8	1,0	0,26	--	2,8

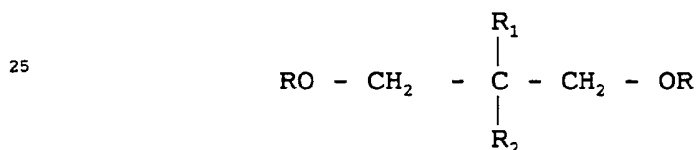
TABELL 3

	Eks.	Kat. best.	Metode	Utbytte	I.I.	(η)	Romdensitet
	nr.	Eks. (mg)		g PP/ g kat. best.	%	dl/g	g/ml
5	16	1 (8.4)	A	26800	98.2	3.75	0.39
	17	2 (14)	A	15000	94.1	2.62	0.42
10	18	3 (13.5)	A	17000	96.6	2.67	0.44
	19	4 (11)	A	22700	92.6	2.73	0.38
	20	5 (9)	A	24300	97.4	3.27	0.41
	21	6 (7.3)	A	31500	91.7	1.90	0.41
15	22	7 (10)	A	22000	97.8	2.55	0.40
	23	8 (12.9)	A	19300	98.4	3.89	0.39
	24	9 (6.1)	A	36000	98.9	2.59	0.36
	25	10 (10.4)	A	21600	97.1	3.02	0.41
20	26	11 (10.2)	A	21500	98.2	2.57	0.40
	27	12 (11)	A	19000	98.2	2.59	0.35
	28	13 (6)	A	38000	98.1	3.05	0.36
	29	14 (13)	A	16000	98.3	2.66	0.39
25	30	15 (17.8)	B	14000	97.3	2.72	0.43
	4 sml.	1 sml. (27.8)	A	7900	97.8	3.30	0.40
	5 sml.	2 sml. (23.3)	A	9000	98.4	3.45	0.40
30	6 sml.	3 sml. (33)	B	6000	97.4	2.80	0.41

P a t e n t k r a v

1. Katalysatorbestanddel for polymerisasjon av olefiner,
 5 hvilken katalysatorbestanddel er fremstilt ved å omsette et
 fireverdig titanhalogenid eller titanhalogenalkoholat og en
 elektrondonorforbindelse med en porøs polymer bærer som har en
 porøsitet større enn 0,5 cm³/g, på hvilket det er avsatt et
 magnesiumhalogenid eller en magnesiumforbindelse som ikke
 10 inneholder Mg-C-bindinger og som kan omdannes til et
 dihalogenid,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den mengde magnesium som
 er båret på oksidet før omsetningen med titanforbindelsen og
 som er til stede i den endelige katalysatorbestanddel etter
 15 omsetningen med titanforbindelsen, utgjør fra 6 til 12 vekt%
 av katalysatorbestanddelens vekt, og at vektforholdet Ti:Mg er
 fra 0,05 til 0,22 og molforholdet Ti:elektrondonorforbindelse
 er fra 0,3:1 til 3:1.

20 2. Katalysatorbestanddel ifølge krav 1,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at titanforbindelsen er
 TiCl₄ og at elektrondonorforbindelsen er valgt blant dieter
 med formelen



30 hvor R, R₁ og R₂ er like eller ulike og er lineære eller
 forgrenede C₁₋₁₈-alkylradikaler, C₃₋₁₈-cykloalkylradikaler, C₆₋₁₈-
 arylradikaler, C₇₋₁₈-alkylarylradikaler eller -arylalkyl-
 radikaler, og hvor R₁ eller R₂ også kan være hydrogen.

3. Katalysatorbestanddel ifølge krav 2,
 35 k a r a k t e r i s e r t v e d at R er metyl og R₁ og R₂ er
 like eller ulike og er etyl, propyl, isopropyl, butyl, iso-
 butyl, tert-butyl, neopentyl, isopentyl, fenyl, benzyl eller
 cykloheksyl.

4. Katalysatorbestanddel ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den porøse polymere
bærer har en porøsitet på fra 1 til 3 cm³/g og at radien i
minst 70% av porene er større enn 100 Å.

5

10

15

20

25

30

35