



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006805**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van alkeenpolymeren.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C08F 10/00, C08F 4/02, C08F 4/62.
- ⑦1 Aanvrager: Sumitomo Chemical Company Limited te Osaka, Japan.
- ⑦2 Uitvinder(s): - -
- ⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s. .
Haagsch Octrooibureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8006805.
- ②2 Ingediend 16 december 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 18 december 1979.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 165341/79 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1981.

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

Werkwijze voor het bereiden van alkeenpolymeren.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het polymeriseren of copolymeriseren van alkenen met een nieuwe polymerisatiekatalysator van hoge activiteit. Meer in het bijzonder heeft zij betrekking op een werkwijze voor het polymeriseren van alkenen, welke wordt gekenmerkt door het polymeriseren of copolymeriseren van alkenen in aanwezigheid van een katalysator, die een combinatie omvat van een vaste katalysatorcomponent en een organoaluminiumverbinding, waarbij de vaste katalysatorcomponent een titaanverbinding en/of een vanadiumverbinding is, die wordt gedragen op een vast produkt, dat wordt verkregen door een reactie tussen een Grignard-verbinding en een gespecificeerde boriumverbinding.

Het is tot nu toe bekend, dat een katalysator (z.g. Ziegler-katalysator), die een combinatie omvat van een verbinding van overgangsmetalen van de groepen IVb tot en met groep VIb van het Periodiek Systeem van de elementen en een organometaalverbinding van metalen van groepen I tot en met III van het Periodiek Systeem van de elementen, een effectieve katalysator is voor het polymeriseren van alkenen. Voorts is een groot aantal onderzoeksresultaten vermeld met betrekking tot van dragers voorziene katalysatoren, die bereid zijn door overgangsmetaalverbindingen aan te brengen op uiteenlopende dragers en het is bekend dat anorganische verbindingen zoals oxiden, hydroxiden, chloriden en carbonaten van metalen, mengsels daarvan, en dubbelzouten doeltreffend zijn als dragers.

Bij de bereiding van polyalkenen moeten katalysatoren echter een zo groot mogelijke werkzaamheid hebben en de werkzaamheden van conventionele katalysatoren zijn nooit voldoende en men kan niet zeggen dat zij uit industrieel oogpunt naar tevredenheid zijn. Voorts is een katalysator met hoge activiteit, die een polymeerbrij met wenselijke eigenschappen bereidt, en industriële voordelen heeft, ook vereist.

In overeenstemming met deze uitvinding behoeft men vanwege een zeer grote opbrengst van het polymeer per eenheid gewicht van de vaste katalysator een van het overgangsmetaal de overblijvende katalysator niet uit het polymeer te verwijderen. In de brijpolymerisatie volgens de uitvinding is, vanwege de wenselijke omstandigheden voor de polymeervorming, de opbouw van het polymeer op de wand van het polymerisatievat zeer gering. Bovendien heeft het polymeer, dat tenslotte wordt verkregen, een hoge massadichtheid en een nauwe deeltjesgrootteverdeling. Deze kenmerken van de werkwijze volgens de uitvinding zijn van uiterst groot voordeel wanneer de werkwijze op industriële schaal wordt uitgevoerd. Verder vertoont de katalysator volgens de uitvinding een hoge activiteit niet alleen in de brijpolymerisatie maar ook in de oplossingpolymerisatie bij hoge temperaturen of de gasfasepolymerisatie.

Bij het bereiden van alkeenpolymeren vergroot een katalytische activiteit natuurlijk de waarde van industrieel nut van de katalysator omdat hij teniet gaat met de verwijdering van katalysatorresidu uit het polymerisatieprodukt en daarom de werkwijze van polymeerbereiding vereenvoudigt. Bovendien zal de waarde van een katalysator verder worden verhoogd als de katalysator in staat is zo veel mogelijk opbouw van polymeer op de wand van het polymerisatievat te verminderen en een polymeerbrij van wenselijk gedrag te bereiden, omdat polymerisatie vaak wordt gestoord door de opbouw van polymeer hetgeen leidt tot een vermindering van de doeltreffendheid van de bewerking.

Om bovengenoemde redenen wordt bij de bereiding van een alkeenpolymeer de waarden van een katalysator hoog aangeslagen als hij een zodanig hoge katalytische activiteit heeft, dat de stap van het verwijderen van katalysatorresidu overbodig wordt en als hij een polymeerbrij van wenselijke eigenschappen bereidt.

Voor de onderhavige uitvinding werd een uitgebreide onderzoek verricht ter ontwikkeling van een werkwijze voor het polymeriseren van alkenen met een in

industrieel opzicht voordelige katalysator met een hoge activiteit zoals boven vermeld.

Als resultaat daarvan werd gevonden dat een katalysator, die een component omvatte, die was bereid door het aanbrengen van een titaanverbinding en/of een vanadiumverbinding op een vaste dragerprodukt, dat is verkregen doordat men een Grignard-verbinding laat reageren met een specifieke boriumverbinding en als een andere component een organoaluminiumverbinding, een uiterst hoge activiteit bij het polymeriseren van alkenen vertoont.

Deze vondst heeft geleid tot het doen van de onderhavige uitvinding.

Een voorwerp van de uitvinding is het verschaffen van een werkwijze voor het polymeriseren of copolymeriseren van alkenen door toepassing van een nieuwe katalysator met hoge activiteit.

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een katalysatorsysteem voor alkeenpolymerisatie, die een hoge activiteit en een wenselijke brij vormende eigenschap heeft en een polymeer in een wenselijke poedervorm bereidt.

Andere voorwerpen en voordelen van de uitvinding zullen duidelijk worden uit de hierna volgende beschrijving.

Volgens de uitvinding wordt een werkwijze verschaft voor het bereiden van alkeenpolymeren, die omvat het polymeriseren of copolymeriseren van alkenen in aanwezigheid van een katalysator, die een combinatie omvat van een vaste katalysatorcomponent en een organoaluminiumverbinding, waarbij de vaste katalysatorcomponent een titaanverbinding en/of vanadiumverbinding is, die is aangebracht op een vaste dragerprodukt, dat is verkregen door een reactie tussen een Grignard-verbinding en een boriumverbinding, die wordt weergegeven door de algemene formule $B(OR^1)_a R_b^2 R_c^3$, waarin a, b en c getallen zijn die worden gedefinieerd door de formules

$0 < a \leq 3$, $0 \leq b < 3$, $0 \leq c < 3$ en $a + b + c = 3$,

R^1 stelt voor een koolwaterstofgroep met 1-20 koolstofatomen, en R^2 en R^3 , die aan elkaar gelijk kunnen zijn of van elkaar kunnen verschillen, stellen elk een water-

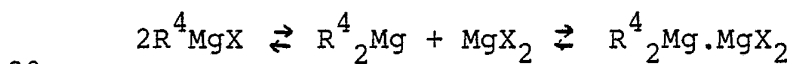
8006805

stofatoom, een koolwaterstofgroep met 1-20 koolstofatomen,
of een halogeenatoom voor. Omdat de katalysator een hoge
polymeerproduktiviteit per eenheid gewicht van de vaste
katalysator en van het overgangsmetaal heeft en slechts
5 een klein halogeengehalte heeft, zal geen probleem ont-
staan met betrekking tot de fysische eigenschappen van
het polymeer, zelfs als het katalysatorresidu onver-
wijderd aanwezig blijft; er bestaat geen probleem van
corrosie van de apparatuur. Deze alkeenpolymerisatie-
10 katalysator bereidt een brij van een wenselijk gedrag
en een polymeer van wenselijke poedervorm.

Bijzonderheden van de onderhavige uitvinding
zullen hieronder worden beschreven.

De term "Grignard-verbinding" is tot nu toe
15 vaak in enge zin gebruikt in de betekenis van een organo-
magnesiumverbinding die wordt weergegeven door de alge-
mene formule R^4MgX (waarbij R^4 een koolwaterstofgroep
met 1-20 koolstofatomen en X een halogeenatoom voorstelt)
en zelfs die, welke met een ether een complex vormen.
20 De term "Grignard-verbinding" zoals in de onderhavige
beschrijving in ruime zin wordt gebruikt, omvat elk
type organo-magnesiumverbinding, die in het algemeen
wordt gevormd door reactie tussen een alkylhalide (R^4X)
en metallisch magnesium (Mg).

25 Daarom heeft de Grignard-verbinding die wordt
gebruikt bij het bereiden van de katalysator volgens de
uitvinding één van de samenstellingen in evenwicht zoals
is weergegeven met de algemene formule



waarbij het er niet toe doet de verbinding al of niet
in aanwezigheid van een ether is bereid. (W.Schenk c.s.,
Ber., 62, 920 (1929); *ibid.*, 64, 739 (1931)).

In bovengenoemde formule stelt R^4 een alkyl-,
cycloalkyl-, aryl-, aralkyl- of alkenylgroep voor met
35 1-20 koolstofatomen zoals methyl, ethyl, n-propyl,
sopropyl, n-butyl, sec.-butyl, tert.-butyl, n-amyl,
isoamyl, n-hexyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, cyclohexyl,
fenyl of benzyl. Meer in het bijzonder omvatten voor-
beelden van dergelijke Grignard-verbindingen alkyl-

magnesiumhalogeniden zoals ethylmagnesiumchloride, ethylmagnesiumbromide, n-propylmagnesiumchloride, n-butylmagnesiumchloride, tert.-butylmagnesiumchloride, n-amylmagnesiumchloride, fenylmagnesiumbromide, en verbin-
 5 dingen met evenwichtssamenstellingen zoals is weergegeven met de formule $R^4Mg.MgX_2$.

Voorts zijn, zoals is weergegeven in bovenstaande evenwichtsformule, dialkylmagnesiumverbindingen, die zijn weergegeven door de algemene formule R^4_2Mg ook opgenomen
 10 in de Grignard-verbindingen in de onderhavige uitvinding. Deze verbindingen omvatten bij wijze van typering diethylmagnesium, dipropylmagnesium, dibutylmagnesium, diamylmagnesium, dihexylmagnesium, dioctylmagnesium, difenylmagnesium en dibenzylmagnesium.

Bovenstaande Grignard-verbindingen zijn gesyn-
 15 thetiseerd en toegepast in aanwezigheid van een etherachtig oplosmiddel zoals ethylether, di-n-propylether, diisopropylether, di-n, sec.- of tert.butylether, di-n-amylether, diisoamylether, tetrahydrofuran of dioxan
 20 of een koolwaterstofoplosmiddel zoals hexaan, heptaan, octaan, cyclohexaan, benzeen, toluen of xyleen of een mengsel van een etherachtig oplosmiddel en een koolwaterstofoplosmiddel.

In de algemene formule $B(OR^1)_a R^2_b R^3_c$ die borium-
 25 verbindingen voorstelt, stelt R^1 een koolwaterstofgroep met 1-20 koolstofatomen voor, welke omvat alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, aralkyl- en alkenylgroepen zoals bij wijze van typering methyl, ethyl, propyl, (n-propyl, isopropyl), butyl (n-butyl, sec.-butyl, tert.-butyl), amyl (n-amyl, isoamyl), n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, vinyl, allyl,
 30 cyclopentyl, cyclohexyl, fenyl en benzyl. R^2 en R^3 , die aan elkaar gelijk of van elkaar kunnen verschillen, stellen elk een koolwaterstofgroep voor met 1-20 koolstofatomen (bijvoorbeeld alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkenyl
 35 zoals boven is beschreven) of een halogeenatoom zoals fluor, chloor of broom. Het aantal a wordt gedefinieerd door de formule $0 < a \leq 3$, bij voorkeur door de formule $1 \leq a \leq 3$ met het oog op de katalytische activiteit en de vorm van brij; de getallen b en c zijn gedefinieerd

door de formule $0 \leq b < 3$, $0 \leq c < 3$, bij voorkeur door de formule $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq c \leq 2$; a, b en c staan in onderling verband volgens de vergelijking $a + b + c = 3$.

5 Meer in het bijzonder omvatten de verbindingen van bovenstaande algemene formule trimethylboraat, triethylboraat, trifenylboraat, methylboriumdiethoxide, ethylboriumdiethoxide, ethylboriumdibutoxide, butylboriumdibutoxide, fenylboriumdifenoxide, diethylboriumethoxide, dibutylboriumethoxide, difenylboriumfenoxide, diethoxyborium, dibutoxyboraan, difenoxyboraan, diethoxyboriumchloride, diethoxyboriumbromide, difenoxyboriumchloride, ethoxyboriumdichloride, ethoxyboriumdibromide, butoxyboriumdichloride, fenoxycoriumdichloride, ethylethoxyboriumchloride $[(H_5C_2O)B(C_2H_5)Cl]$, butylethoxyboriumbromide $[(H_5C_2O)B(C_4H_9)Br]$, en ethylfenoxycoriumchloride $[(H_5C_6O)B(C_2H_5)Cl]$. Een boriumverbinding die vooraf bereid is kan men laten reageren met een Grignardverbinding, of een boriumverbinding kan worden gevormd in het reactiesysteem.

20 De titaanverbindingen en vanadiumverbindingen, die op de drager zijn aangebracht, zijn titaantetrachloride, titaantetrabromide, titaantetrajodide, titaantrichloride, alkoxytitaanverbindingen weergegeven met de algemene formule $Ti(OR^5)_{4-p}X_p$, vanadiumtetrachloride, vanadiumoxytrichloride, en andere. Hiervan heeft titaantetrachloride bijzondere voorkeur met het oog op de polymerisatieactiviteit en deeltjeseigenschappen.

30 De titaanverbindingen, die zijn weergegeven met de algemene formule $Ti(OR^5)_{4-p}X_p$ (waarin R^5 voorstelt een alkyl-, cycloalkyl-, aryl- of aralkylgroep met ten hoogste 20 koolstofatomen, X een halogeenatoom voorstelt, en p een getal voorstelt dat is gedefinieerd door de formule $0 \leq p < 4$), omvatten tetraethoxytitaan, ethoxytitaantrichloride, diethoxytitaandichloride, triethoxytitaanchloride, propoxytitaantrichloride, butoxytitaantrichloride, fenoxycoriumtrichloride, ethoxytitaantribromide, dipropoxytitaandibromide en tributoxytitaanbromide.

De bereiding van de katalysator wordt uitgevoerd onder een atmosfeer van inert gas zoals stikstof of argon.

5 De reactie tussen een Grignard-verbinding en een boriumverbinding wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een oplosmiddel bij -78° tot 100°C , hoewel de verhitting bij een temperatuur hoger dan 100°C geen schade zal aanrichten.

10 De bij de reactie te gebruiken oplosmiddelen zijn etherachtige oplosmiddelen zoals diethylether, diisopropylether, di-n-butylether, di-sec.-butylether, di-n-amylether, diisoamylether, tetrahydrofuran en dioxan; alifatische koolwaterstoffen zoals pentaan, hexaan, heptaan en octaan; aromatische koolwaterstoffen zoals
15 benzeen, toluen en xyleen; cycloalifatische koolwaterstoffen zoals cyclohexaan en cyclopentaan; en mengsels van koolwaterstofoplosmiddelen en etherachtige oplosmiddelen. Hiervan hebben etherachtige oplosmiddelen de voorkeur.

20 Hoewel zij niet kritisch is, bedraagt de reactieverhouding van de Grignard-verbinding tot de boriumverbinding in het algemeen 0,1 tot 10,0, bij voorkeur 0,5 tot 2,0 (molverhouding). Het reactieproduct laat men als een vaste stof neerslaan.

25 Het zoals bovenbeschreven verkregen reactieproduct wordt geïsoleerd en als drager gebruikt. Meer in het bijzonder wordt het reactieproduct door filtratie verkregen en gebruikt als drager als zodanig of na grondig te zijn gewassen met een zuiver koolwaterstofverduunnings-
30 middel en te zijn gedroogd of zonder droging. De titaanverbinding en/of de vanadiumverbinding kan op een gebruikelijke manier zijn aangebracht op de drager, zoals door impregneren, kneden of co-precipitatie. Een voorkeursmanier bestaat er echter uit, dat men de titaanver-
35 binding en/of vanadiumverbinding in aanraking brengt met de drager in afwezigheid van een oplossing of in aanwezigheid van een inert oplosmiddel. Het is ook mogelijk de op een drager aangebrachte katalysatorcomponent te bereiden door de drager samen met een vloeistof of vaste

titaanverbinding en/of een vanadiumverbinding in een kogelmolen of dergelijke te malen. De door een katalysator ondersteunde reactie wordt bij voorkeur bij een temperatuur van kamertemperatuur (20°C) tot 150°C uitgevoerd. Na voltooiing van de reactie wordt het reactieprodukt in het algemeen gefiltreerd, grondig gewassen met een gezuiverd koolwaterstofverdunningsmiddel en als zodanig of na droging gebruikt. De van drager voorziene hoeveelheid van titaanatoom of vanadiumatoom ligt in het algemeen in het traject van 0,1 tot 30 gew.%, het verkieselijkst tussen 0,5 en 15 gew.%, berekend op de gevormde vaste katalysatorcomponent.

De organoaluminiumverbindingen die samen met bovengenoemde vaste katalysatorcomponenten het katalysatorsysteem vormen zijn die, welke worden voorgesteld door de algemene formule $AlR_n^6X_{3-n}$, waarin R^6 een alkyl-, cycloalkyl- of aromatische koolwaterstofgroep met ten hoogste 18 koolstofatomen voorstelt en n een getal is dat wordt gedefinieerd door de formule $1 \leq n \leq 3$. Voorbeelden van geschikte verbindingen zijn trialkylaluminiumverbindingen zoals triethylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-n-butylaluminium, en tri-n-hexylaluminium; dialkylaluminiummonohalogenen zoals diethylaluminiummonochloride, di-n-propylaluminiummonochloride, di-n-butylaluminiummonochloride, en di-n-hexylaluminiummonochloride; alkylaluminiumdihalogenen zoals ethylaluminiumdichloride, n-propylaluminiumdichloride, n-butylaluminiumdichloride, en n-hexylaluminiumdichloride; en alkylaluminiumsesquihalogenen zoals ethylaluminiumsesquichloride, n-propylaluminiumsesquichloride, n-butylaluminiumsesquichloride, en n-hexylaluminiumsesquichloride. Deze organoaluminiumverbindingen worden elk afzonderlijk of in mengsels van twee of meer gebruikt.

Het katalysatorsysteem volgens de uitvinding is uiterst actief en kan met een zodanig hoge katalytische doeltreffendheid werken dat zelfs wanneer de stap van het verwijderen van het katalysatorresidu wordt weggelaten, er geen probleem zal ontstaan met betrekking tot de kwaliteit van het polymeer of de corro-

sie van de apparatuur. Hij doet weinig opbouw van het polymeer op de reactorwand ontstaan en bereidt een polymeer met een gelijkmatige deeltjesgrootte en een hoge massadichtheid.

5 De bij de werkwijze volgens de uitvinding toegepaste alkenen omvatten die met 2-15 koolstofatomen zoals ethyleen, propyleen, buteen-1, 4-methylpenteen-1, hexeen-1 en octeen-1. De onderhavige werkwijze is in het bijzonder geschikt voor de homopolymerisatie van etheen
10 of de copolymerisatie van etheen met andere alkenen voornamelijk propene, buteen-1, 4-methylpenteen-1, hexeen-1 en octeen-1.

De polymerisatie volgens de onderhavige uitvinding kan op dezelfde manier worden uitgevoerd als in
15 de alkeenpolymerisatie met een katalysator van het z.g. Ziegler-Natta type. Elk van de methoden zoals brijpolymerisatie in een inert oplosmiddel, oplossingspolymerisatie, massapolymerisatie in een vloeibaar monomeer, en gasfasepolymerisatie zonder een oplosmiddel kan
20 worden toegepast. Hoewel zij afhankelijk zijn van het type polymerisatiemethode, liggen de polymerisatietemperatuur en polymerisatiedruk in het algemeen in de trajecten van resp. kamertemperatuur (20°C) tot 200°C en van atmosferische druk tot ongeveer 100 atm. Deze
25 temperatuur en drukomstandigheden zijn niet kritisch en het is mogelijk de polymerisatie bij een hogere temperatuur en een hogere druk uit te voeren. Een molecuulgewichtregelend middel zoals waterstof kan worden gebruikt. Wanneer een oplosmiddel in de polymerisatie
30 wordt gebruikt is het een alifatische koolwaterstof zoals butaan, pentaan, hexaan en heptaan, cycloalifatische koolwaterstoffen zoals cyclohexaan en cycloheptaan en aromatische koolwaterstoffen zoals benzeen, toluen en xyleen.

35 De uitvinding wordt hieronder meer in detail toegelicht onder verwijzing naar voorbeelden, maar de uitvinding wordt daarmee niet beperkt tenzij hij uitgaat van het wezenlijke kenmerk van de uitvinding. In de voorbeelden werd de smeltindex bepaald bij 190°C in

overeenstemming met JIS K 6760.

Voorbeeld I.

(1) Synthese van Grignard-verbinding.

Een vierhalskolf van 1 l, die is voorzien van
5 een roerder, terugvloeikoeler, druppeltrechter en thermo-
meter werd onder verhitting onder vacuum gebracht en
daarna gevuld met droge stikstof bij atmosferische druk.
Deze bewerking werd driemaal herhaald ter volledige
verwijdering van zuurstof en vocht uit de kolf. De vol-
10 gende werkwijze werd steeds onder een droge stikstofat-
mosfeer uitgevoerd.

In de kolf werd 3650 g (1,5 mol) magnesiumkrul-
len voor Grignard-reagens gebracht, waarna men 308 ml
n-butylether toevoegde. Aan magnesium in de kolf werd
15 een mengsel van 170 ml (1,8 mol) n-butylchloride en
200 ml n-butylether uit de druppeltrechter toegedruppeld.
De reactie liet men 50°C voortgaan en het toedruppelen
werd 2 uur lang voortgezet. Na voltooiing van de drup-
pelsgewijze toevoeging werd het reactiesysteem 1½ uur
20 lang geroerd, terwijl bij 60°C werd verhit ter voltooiing
van de reactie. Nadat men hem had laten staan en hij
was afgekoeld, werd de bovendrijvende vloeistof door een
glasfilter gefiltreerd. Bij analyse werd gevonden dat
de concentratie van de Grignard-verbinding in de ontstane
25 n-butyletheroplossing 2,1 mol per liter was.

(2) Synthese van vaste katalysatorcomponent.

Een vierhalskolf van 100 ml, die voorzien was
van een roerder, een terugvloeikoeler, een druppel-
trechter en een thermometer werd onder vacuum gebracht,
30 terwijl werd verhit, en daarna werd hij gevuld met droge
stikstof bij atmosferische druk. Deze bewerking werd
driemaal herhaald ter volledige verwijdering van de
zuurstof en het vocht uit de kolf.

Aan 20 ml (42 mmol) van de oplossing van een
35 n-butylmagnesiumchloride in n-butylether, dat bereid
is in (1) en in bovengenoemde kolf is gebracht, werd
7,1 ml (42 mmol) triethylboraat over een periode van
15 min. bij kamertemperatuur tot 50°C toegedruppeld.
Het mengsel liet men 1 uur lang bij 60°C reageren nadat

men het bij kamertemperatuur had laten staan werd het mengsel gemengd met 50 ml n-heptaan en de bovendrijvende vloeistof werd verwijderd. Het residu werd 5 maal met 50 ml n-heptaan gewassen. Het vaste produkt, dat was gevormd, werd afgescheiden en onder verminderde druk gedroogd ter verkrijging van 6,79 g van een witte vaste stof, die bij analyse de volgende resultaten gaf:
Mg, 11,47 gew.%; Cl, 14,12 gew.%; B, 3,11 gew.%.
5

In 28,2 ml titaantetrachloride in een 100 ml vierhalskolf werd 5,64 g van het aldus verkregen vaste produkt ingedompeld en men liet het onder roeren bij 100°C 1 uur lang reageren. Het reactiemengsel werd gemengd met 50 ml n-heptaan, afgescheiden van de bovendrijvende vloeistof, 5 maal met 50 ml heet heptaan (90°C) gewassen, en onder verminderde druk gedroogd zodat 4,46 g van een bleekgele vaste katalysatorcomponent werd verkregen die bij analyse de volgende resultaten gaf:
10

Ti, 4,61 gew.%; Mg, 12,81 gew.%; Cl 46,96 gew.%;
B 3,40 gew.%.
20

(3) Polymerisatie.

In een roestvrij stalen autoclaaf van 5 l, die was voorzien van een elektromagnetisch geïnduceerde roerder, die grondig was gespoeld met stikstof, werd 2,5 l grondig gedehydrateerde en gedeoxygeneerde n-heptaan en 10 mmol triethylaluminium gebracht. Aan de autoclaaf, die verhit was tot 70°C, werd waterstof gebracht op een partiële druk van 5 kg per cm², waarna etheen werd toegevoerd tot een partiële druk van 10 kg per cm². Aan de autoclaaf werd 16,3 mg van de hierboven vermelde vaste katalysatorcomponent toegevoegd onder uitoefening van druk teneinde de polymerisatie te initiëren. De polymerisatie werd 1 uur lang bij 70°C voortgezet, terwijl etheen werd aangevuld teneinde de totale druk constant te houden. De polymerisatie werd beëindigd met isopropylalcohol en het niet gereageerd hebbende etheen werd gespuid. Het gevormde polymeer werd gefiltreerd en opgevangen en bij 60°C onder verminderde druk gedroogd zodat 524 g polyetheen met een
30
35

8006805

smeltindex van 0,26 g/10 min. werd verkregen. De katalytische activiteit was 3210 g van polyetheen/g vaste katalysator.uur.etheen druk of 69800 polyetheen/g Ti.uur. etheen druk.

5

Voorbeeld II.

(1) Synthese van vaste katalysatorcomponent.

Een vierhalskolf van 200 ml, die was voorzien van een roerder, terugvloeikoeler, druppeltrechter en thermometer werd geëvacueerd terwijl werd verhit en daarna
10 bij atmosferische druk gevuld met droge stikstof. Deze bewerking werd driemaal herhaald ter volledige verwijdering van de zuurstof en vocht uit de kolf. In de kolf werd 20 ml (42 mmol) n-butylether oplossing van n-butylmagnesiumchloride, dat in (1) van voorbeeld I was bereid,
15 gebracht. Aan de kolf werd 12,2 g (43 mmol) trifenyloboraat, dat in 30 ml n-butylether was opgelost, over een periode van 30 min. bij kamertemperatuur tot 40°C toegedruppeld. De reactie werd daarna 30 min. lang bij 60°C en 1 uur lang bij 100°C voortgezet. Het reactiemengsel
20 werd daarna gemengd met 100 ml n-heptaan, uit de bovendrijvende vloeistof bij 90°C afgescheiden en 5 maal met 100 ml heet heptaan (90°C) gewassen. Het ontstane vaste produkt werd afgescheiden en onder verminderde druk gedroogd zodat 5,52 g van een witte vaste stof werd ver-
25 kregen, die bij analyse de volgende resultaten gaf:
Mg, 10,70 gew.%; Cl, 13,62 gew.%; B, 4,89 gew.%.
In 19,4 ml titaantetrachloride in een vierhals-

kolf van 100 ml werd 3,88 g van bovengenoemd vast produkt ingedompeld en men liet het onder roeren bij 100°C 1 uur
30 lang reageren. Het reactiemengsel werd gemengd met 50 ml n-heptaan bij 90°C, van de bovendrijvende vloeistof afgescheiden, 6 maal met 50 ml heet heptaan (90°C) gewassen, en onder verminderde druk gedroogd zodat 3,54 g van een bruine vaste katalysatorcomponent werd verkregen,
35 die bij analyse de volgende resultaten gaf:
Ti, 5,51 gew.%; Mg, 11,45 gew.%; Cl, 41,41 gew.%;
B, 3,13 gew.%.
(2) Polymerisatie.

De polymerisatie werd uitgevoerd onder gebruik-

making van de aldus verkregen vaste katalysatorcomponent op een manier die soortgelijk is aan die van voorbeeld I. 564 g polyetheen werd verkregen met een smeltindex van 0,56 g/10 min. De katalytische activiteit was
5 4,370 g polyetheen/g vaste katalysator.uur.etheen druk of 79500 g polyetheen/g Ti.uur.etheen druk.

Voorbeelden III-VI.

Op een manier soortgelijk aan die van voorbeeld I of II, werden de bereiding van katalysatoren en de
10 polymerisatie uitgevoerd. De verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel A.

Tabel A.

8006805

8006805

TABEL A.

Bereiding van katalysator en resultaten van polymerisatie.

Voorbeeld No.	Bereiding van katalysator.				Van drager voorziene hoeveelheid Ti of V (gew.%)
	$B(OR^1)_a R^2_b R^3_c$	Grignard- verbinding	Titaan- of vanadium- verbinding		
III	$B(OMe)_3$	42 mmol n-BuMgCl	42 mmol $TiCl_4$	5,3	
IV	$B(OEt)_2Cl$	21 mmol EtMgCl	42 mmol $TiCl_4$	4,8	
V	$B(OPh)_2Ph$	42 mmol n-BuMgCl	42 mmol $Ti(OEt)_2Cl_2$	5,7	
VI	$B(O-b-Bu)_2n-Bu$	35 mmol i-PrMgBr	42 mmol $TiCl_4$	5,0	
VII	$B(OEt)_3$	32 mmol n-BuMgCl	21 mmol $VOCl_3$	5,4	

vervolg Tabel A.

8006805

Polymerisatie-omstandigheden en resultaten.

Hoeveelheid gebruikte vaste katalysator (mg)	Organo- aluminium- verbinding	Opbrengst (g)	Katalytische activiteit		Smeltindex (g/10 min.)
			g PE/g vaste katalysator. uur.C ₂ H ₄ druk	g PE/g Ti.uur. C ₂ H ₄ druk	
15,8	AlEt ₃	483	3060	57700	0,14
14,9	AlEt ₃	467	3130	65200	0,31
13,7	Al(i-Bu) ₃	531	3880	68100	0,48
15,4	Al(i-Bu) ₃	526	3420	68400	0,34
14,8	AlEt ₂ Cl	418	2820	52200	0,29

Noot: In de moleculaire formules van verbindingen stellen Me, Et, i-Pr, n-Bu en Ph resp. voor methyl, ethyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl en fenyl.

Voorbeeld VIII.

In een roestvrij stalen autoclaaf van 5 l die was voorzien van een elektromagnetisch geïnduceerde roerder, welke autoclaaf grondig met stikstof was door-
5 gespoeld, werd 625 g butaan, 625 g buteen-1 en 15 mmol triethylaluminium gebracht. Aan de tot 50°C verhitte autoclaaf werd stikstof tot een partiële druk van 6 kg per cm² en vervolgens etheen tot een partiële druk van 10 kg per cm² toegevoerd. Aan de autoclaaf werd daarna
10 onder uitoefening van druk 7,5 mg van de vaste katalysator-component die in voorbeeld I was bereid toegevoegd teneinde de polymerisatie te initiëren. De polymerisatie werd 1 uur lang bij 50°C voortgezet, terwijl etheen werd aangevuld teneinde de totale druk constant te houden.
15 De polymerisatie werd beëindigd met isopropylalcohol en het oplosmiddel en niet gereageerd hebbende etheen en buteen-1 werden gespuid. Het polymeer, dat gevormd was werd bij 60°C onder verminderde druk gedroogd zodat 740 g van een copolymeer met 16 methylgroepen per 1000 koolstof-
20 atomen werd verkregen en een smeltindex vertoonde van 3,6 g/10 min. De katalytische activiteit bedroeg 9870 g copolymeer/g vaste katalysator.uur.etheen druk of 215000 g copolymeer/g Ti.uur.etheen druk.

Voorbeeld IX.

25 In een roestvrij stalen autoclaaf van 5 l die was voorzien van een elektromagnetisch geïnduceerde roerder en grondig met stikstof was doorgespoeld, werd 2,2 l n-heptaan, dat grondig was gedehydrateerd en ge-oxygeneerd, 200 g hexeen-1, en 10 mmol diethylaluminium-
30 monochloride, gebracht. Aan de autoclaaf die tot 140°C was verhit, werd waterstof tot een partiële druk van 2 kg per cm² en vervolgens etheen tot een partiële druk van 20 kg per cm² toegevoerd. Vervolgens werd 22,0 mg van de vaste katalysatorcomponent die bereid was in
35 voorbeeld II, onder uitoefening van druk aan de autoclaaf toegevoegd teneinde de polymerisatie te initiëren. De polymerisatie werd 1 uur lang bij 140°C voortgezet, terwijl etheen werd aangevuld teneinde de totale druk constant te houden. De polymerisatie werd beëindigd met

isopropylalcohol en de autoclaaf werd gespuid teneinde de druk tot atmosferische druk te brengen. Het polymeer dat was gevormd, werd met methanol gewassen en onder verminderde druk bij 60°C gedroogd zodat 357 g van een copolymeer met 21 methylgroepen per 1000 koolstofatomen en een smeltindex van 1,8 g/10 min. werd verkregen. De katalytische activiteit was 810 copolymeer/g vaste katalysator.uur.etheen druk of 14700 g copolymeer/g Ti.uur.etheen druk.

Voorbeeld X.

In een roestvrij stalen autoclaaf van 5 l, die voorzien was van een elektromagnetisch geïnduceerde roerder, en grondig met stikstof was doorgespoeld, werd 15 ml van een m-heptaanoplossing dat 15 mmol triethylaluminium bevatte en vervolgens 84,0 mg van de vaste katalysatorcomponent die bereid was in voorbeeld III, gebracht. Aan de autoclaaf werd toegevoerd waterstof tot een partiële druk van 0,5 kg/cm² en vervolgens 1500 g van een vloeibaar gemaakt propeen, dat werd toegevoerd onder uitoefening van druk. Onder roeren werd de autoclaaf 1 uur lang op 70°C gehouden. Na beëindiging van de polymerisatie met isopropylalcohol werd de overmaat propeen gespuid en het polymeer werd uit de autoclaaf gehaald en bij 60°C onder verminderde druk gedroogd zodat 529 g polypropeen werd verkregen, waarvan 77% onoplosbaar was in kokend heptaan. De katalytische activiteit was 210 g polypropeen/g vaste katalysator.uur. propeendruk of 3860 g polypropeen/g Ti.uur.polypropeen druk.

Conclusies.

8006805

- C o n c l u s i e s -

1. Werkwijze voor het bereiden van alkeenpoly-
meren, m e t h e t k e n m e r k, dat men alkenen
polymeriseert of copolymeriseert in aanwezigheid van
een katalysator, die een vaste katalysatorcomponent en
5 een organoaluminiumverbinding omvat, waarbij de vaste
katalysatorcomponent is een titaanverbinding en/of
vanadiumverbinding, die is aangebracht op een vaste
dragerprodukt, die verkregen is door reactie tussen een
Grignard-verbinding en een boriumverbinding, die wordt
10 voorgesteld door de algemene formule $B(OR^1)_a R^2_b R^3_c$,
waarin a, b en c getallen zijn, die gedefinieerd zijn
door de formules $0 < a \leq 3$, $0 \leq b < 3$, $0 \leq c < 3$ en
 $a + b + c = 3$, R^1 een koolwaterstofgroep met 1-20 kool-
stofatomen voorstelt, en R^2 en R^3 , die hetzelfde kunnen
15 zijn of van elkaar kunnen verschillen, elk een water-
stofatoom, een koolwaterstofgroep met 1-20 koolstof-
atomen, of een halogeenatoom voorstellen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t
k e n m e r k, dat de Grignard-verbinding wordt voorge-
20 steld door de algemene formule R^4MgX , waarin R^4 een
koolwaterstofgroep met 1-20 koolstofatomen en X een
halogeenatoom voorstelt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t
k e n m e r k, dat de koolwaterstofgroep met 1-20 kool-
25 stofatomen die is weergegeven door R^1 in de algemene
formule $B(OR^1)_a R^2_b R^3_c$, een alkylgroep, een cycloalkyl-
groep, een arylgroep of een alkenylgroep is.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t
k e n m e r k, dat de koolwaterstofgroep een methyl,
30 ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, tert.-
butyl, n-amyl, isoamyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl,
vinyl, allyl, cyclopentyl, cyclohexyl, fenyl of benzyl-
groep is.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
k e n m e r k, dat de koolwaterstofgroep met 1-20 kool-
stofatomen die is weergegeven door R^2 of R^3 in de alge-
mene formule $B(OR^1)_a R^2_b R^3_c$ een alkylgroep, een cyclo-
5 alkylgroep, een arylgroep of een alkenylgroep is en het
halogeenatoom fluor, chloor of broom is.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
k e n m e r k, dat a, b en c zijn gedefinieerd door de
formules $1 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq c \leq 2$ en $a + b + c \leq 3$.

10 7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
k e n m e r k, dat de boriumverbinding trimethylboraat,
triethylboraat, trifenylboraat, methylboriumchloride,
ethylboriumdiethoxide, ethylboriumdibutoxide, butylborium-
dibutoxide, fenylboriumdifenoxide, diethylboriumethoxide,
15 dibutylboriumethoxide, difenylboriumfenoxide, diethoxy-
boran, dibutoxyboran, difenoxxyboran, diethoxyboriumchlo-
ride, diethoxyboriumbromide, difenoxxyboriumchloride,
ethoxyboriumdichloride, ethoxyboriumdibromide, butoxy-
boriumdichloride, fenoxxyboriumdichloride, ethylethoxy-
20 boriumchloride, butylethoxyboriumbromide of ethylfenoxxy-
boriumchloride is.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
k e n m e r k, dat de titaan- of vanadiumverbinding
vanadiumtetrachloride, vanadiumoxytrichloride, titaan-
25 tetrachloride, titaantetrabromide, titaantetraiodide,
titaantrichloride, of een alkoxytitaanverbinding, voorge-
steld door de algemene formule $Ti(OR^5)_{4-p} X_p$, waarin R^5
een alkyl-, cycloalkyl-, aryl- of aralkylgroep met ten
hoogste 20 koolstofatomen voorstelt, X een halogeen-
30 atoom voorstelt en p een getal is, dat is gedefinieerd
door de formule $0 \leq p < 4$, is.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het
k e n m e r k, dat de titaanverbinding titaantetra-
chloride is.

35 10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
k e n m e r k, dat de reactie tussen de Grignard-

8006805

verbinding en de boriumverbinding wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een oplosmiddel bij -78° tot 100°C .

11. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de reactieverhouding van de Grignard-verbinding tot de boriumverbinding 0,1-10,0 op molaire basis bedraagt.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de reactieverhouding van de Grignard-verbinding tot de boriumverbinding van 0,5-2,0 op molaire basis bedraagt.

13. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de hoeveelheid titaanatoom en/of vanadiumatoom, dat is opgenomen in de vaste katalysatorcomponent, 0,1-30 gew.% bedraagt.

14. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de organoaluminiumverbinding diegene is, die wordt weergegeven door de algemene formule $\text{AlR}_n^6\text{X}_{3-n}$, waarin R^6 een alkyl-, cycloalkyl- of aromatische koolwaterstofgroep met ten hoogste 18 koolstofatomen voorstelt en n een getal voorstelt dat is gedefinieerd door de formule $1 \leq n \leq 3$.

15. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat etheen wordt gehomopolymeriseerd of gecopolymeriseerd met propheen, buteen-1, 4-methylpenteen-1 of hexeen-1.

16. Katalysatorcomponent voor polymerisatie van een alkeen, bereid onder toepassing van een methode, welke omvat een titaanverbinding en/of vanadiumverbinding, een vast produkt, dat is verkregen door de reactie tussen een Grignard-verbinding en een boriumverbinding, die wordt weergegeven door de algemene formule $\text{B}(\text{OR}^1)_a\text{R}_b^2\text{R}_c^3$, waarin a , b en c getallen zijn, die zijn gedefinieerd door de formules $0 < a \leq 3$, $0 \leq b < 3$, $0 \leq c < 3$ en $a + b + c = 3$, R^1 een koolwaterstofgroep met ten hoogste 20 koolstofatomen voorstelt, en R^2 en R^3 , die aan elkaar

8006805

gelijk kunnen zijn of van elkaar kunnen verschillen, elk een waterstofatoom, een koolwaterstofgroep met ten hoogste 20 koolstofatomen, of een halogeenatoom voorstellen.

5 17. Katalysatorcomponent volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de Grignard-verbinding diegene is, die wordt voorgesteld door de algemene formule R^4MgX , waarin R^4 een koolwaterstofgroep met 1-20 koolstofatomen en X een halogeenatoom voorstelt.

10 18. Katalysatorcomponent volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de koolwaterstofgroep met ten hoogste 20 koolstofatomen, die is weergegeven door R^1 in de algemene formule $B(OR^1)_a R^2_b R^3_c$, een alkylgroep, een cycloalkylgroep, een arylgroep of een
15 alkenylgroep is.

 19. Katalysatorcomponent volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat de koolwaterstofgroep een methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, tert.-butyl, n-amyl, isoamyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl,
20 vinyl, allyl, cyclopentyl, cyclohexyl, fenyl of benzylgroep is.

 20. Katalysatorcomponent volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de koolwaterstofgroep met 1-20 koolstofatomen, die is weergegeven door R^2 of R^3
25 in de algemene formule $B(OR^1)_a R^2_b R^3_c$ een alkylgroep, een cycloalkylgroep, een arylgroep of een alkenylgroep is en het halogeenatoom fluor, chloor of broom is.

 21. Katalysatorcomponent volgens conclusie 16, waarin a, b en c zijn gedefinieerd door de formules
30 $1 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq c \leq 2$ en $a + b + c = 3$.

 22. Katalysatorcomponent volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de boriumverbinding trimethylboraat, triethylboraat, trifenylboraat, methylboriumdiethoxide, ethylboriumdiethoxide, ethylboriumdibutoxide, butylboriumdibutoxide, fenylboriumdifenoxide,

8006805

diethylboriummethoxide, dibutylboriummethoxide, difenyl-
boriumfenoxide, diethoxyboraan, dibutoxyboraan, di-
fenoxyboraan, diethoxyboriumchloride, diethoxyborium-
bromide, difenoxxyboriumchloride, ethoxyboriumdichloride,
5 ethoxyboriumdibromide, butoxyboriumdichloride, fenoxxy-
boriumdichloride, ethylethoxyboriumchloride, butylethoxy-
boriumbromide, of ethylfenoxxyboriumchloride is.

23. Katalysatorcomponent volgens conclusie 16,
m e t h e t k e n m e r k, dat de tiaan- of vanadium-
10 verbinding is vanadiumtetrachloride, vanadiumoxytrichlo-
ride, titaantetrachloride, titaantetrabromide, titaan-
tetrajodide, titaantrichloride, of een alkoxytitaan-
verbinding, die is weergegeven door de algemene formule
 $Ti(OR^5)_{4-p}X_p$, waarin R^5 een alkyl-, cycloalkyl- of
15 fenylgroep met ten hoogste 20 koolstofatomen voorstelt,
X een halogeenatoom voorstelt, en p een getal is dat
is gedefinieerd door de formule $0 \leq p < 4$.

24. Katalysatorcomponent volgens conclusie 23,
m e t h e t k e n m e r k, dat de titaanverbinding
20 titaantetrachloride is.

25. Katalysatorcomponent volgens conclusie 16,
m e t h e t k e n m e r k, dat de reactie tussen de
Grignard-verbinding en de boriumverbinding wordt uitge-
voerd in aanwezigheid van een oplosmiddel bij $-78^{\circ}C$
25 tot $100^{\circ}C$.

26. Katalysatorcomponent volgens conclusie 16,
m e t h e t k e n m e r k, dat de reactieverhouding
van de Grignard-verbinding tot de boriumverbinding
0,1-10,0 op molbasis bedraagt.

30 27. Katalysatorcomponent volgens conclusie 26,
m e t h e t k e n m e r k, dat de reactieverhouding
van de Grignard-verbinding tot de boriumverbinding
0,5-2,0 op molbasis bedraagt.

35 28. Katalysatorcomponent volgens conclusie 16,
m e t h e t k e n m e r k, dat de hoeveelheid titaan-

8006805

atoom en/of vanadiumatoom, die is opgenomen in de
vaste katalysatorcomponent, 0,1-30 gew.% bedraagt.

29. Werkwijzen en materialen, zoals beschreven
zijn of besloten liggen in de beschrijving en/of de
5 voorbeelden.
