

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **152507 B**



(21) Patentansøgning nr.: **1263/76**

(51) Int.Cl.⁴

C 08 F 10/00

(22) Indleveringsdag: **23 mar 1976**

C 08 F 4/62

(41) Alm. tilgængelig: **29 sep 1976**

(44) Fremlagt: **07 mar 1988**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **28 mar 1975 IT 21815/75**

(71) Ansøger: ***MONTEDISON S.P.A.; 31, Foro Buonaparte; Milano, IT**

(72) Opfinder: **Umberto *Giannini; IT, Enrico *Albizzati; IT, Sandro *Parodi; IT, Franco *Pirinoli; IT**

(74) Fuldmægtig: **Hofman-Bang & Boutard A/S**

(54) **Katalysator til (co)polymerisation af alkener**

(56) Fremdragne publikationer

DK 152507 B

Opfindelsen angår en katalysator til copolymerisation af alkener.

Katalysatoren ifølge opfindelsen har en særligt høj aktivitet ved polymerisationen af ethylen eller alfa-alkener eller blandinger af ethylen og alfa-alkener og/eller di-alkener eller multialkener.

Det er kendt, hvorledes man kan polymerisere og copolymerisere ethylen i nærværelse af forskellige katalysatortyper, især sådanne, der består af reaktionsproduktet mellem en forbindelse af titan eller vanadin eller zircon og et metalorganisk derivat af et metal, der hører til gruppe I, II eller III af det periodiske system.

Blandt titanforbindelserne har man også gjort brug af halogentitanaterne med formelen M_2TiX_{n+2} , hvor M er et alkali-metal eller en kvaternær ammoniumgruppe; X er et halogen, fortrinsvis Cl eller Br; n er titanets valens. Nogle typiske forbindelser af denne klasse er Na_2TiCl_6 , K_2TiCl_6 og $[N(C_2H_5)_4]_2TiCl_6$.

De katalysatorer, der er fremstillet ved at gå ud fra de ovenfor angivne halogentitanater, udviser en lav aktivitet ved polymerisationen af ethylen og af alfa-alkener og er i almindelighed langt mindre aktive end de tilsvarende titan-halogenider; af denne årsag anvendes de ikke ved den kommercielle fremstilling af polyalkener.

Halogentitanaterne med den ovenfor angivne formel, hvori M er et metal fra gruppe II i det periodiske system, var hidtil ukendte, med undtagelse af $MgTiF_6$, der iøvrigt ikke besidder nogen betydende katalytisk aktivitet ved polymerisationen af alkener.

Det har nu overraskende ifølge opfindelsen vist sig, at det er muligt at anvende en katalysator, der som katalytisk bestanddel ved polymerisationen af alkener gør brug af en ny kategori af metalforbindelser, der indeholder
5 mindst et atom Mg eller Mn eller Ca og mindst et atom Ti, V eller Zr, hvilke katalysatorer er kombineret med metalorganiske forbindelser af de metaller, der hører til grupperne I, II og III af det periodiske system. Disse katalysatorer er anvendelige til at polymerisere alkener, og
10 de er karakteristiske ved, at de besidder en meget høj aktivitet.

Katalysatoren ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af kravet angivne.

I den ovenfor angivne formel kan som anført en del af Ti,
15 V og/eller Zr være erstattet med metaller, der er udvalgt blandt Zn, Al, Sn, Fe, Co, Ni, Cr og Mo i en sådan mængde, at det atomare forhold mellem sådanne metaller og Ti, V og/eller Zr vil ligge mellem 0,1:1 og 2:1.

20 Indenfor grænserne af de ovenfor angivne klasser af elektronondonorforbindelser har man opnået særligt interessante resultater med alkylestere af alifatiske eller aromatiske syrer, hvori alkyl delen indeholder mellem 1 og 8 carbonatomer; ROR' ethere, hvori R og R', der er ens eller forskellige, kan være alkylgrupper, der indeholder 1
25 til 8 carbonatomer, eller arylgrupper; aromatiske nitriler; alkylestere af phosphorsyre eller phosphorsyring, hvori alkyl delen indeholder mellem 1 og 8 carbonatomer.

30 Typiske forbindelser af de før angivne kategorier, der har frembragt de bedste resultater hvad angår aktiviteten af de katalysatorer, der er fremstillet på basis deraf, er: ethylacetat, ethylbenzoatdiethylmalonat, me-

thanol, ethanol, ethylether, tetrahydrofuran, pyridin, ethylencarbonat, benzonitril, phosphoroxychlorid, hexamethyl-phosphoramid og triphenyl-phosphit.

De ovenfor angivne komplekser kan fremstilles ved i passende forhold at omsætte halogenidet MX_2 med forbindelsen $M'Y$ ved en temperatur, der ligger mellem stuetemperatur og 150 °C, i et ønsket opløsningsmiddel E, der fungerer som elektrondonor-forbindelse og isoleres ved krystallisation af det samme opløsningsmiddel eller ved fordampning af opløsningsmidlet eller ved bundfældning med et opløsningsmiddel, hvori komplekserne er uopløselige.

I det tilfælde, at halogenidet MX_2 eller forbindelsen $M'Y$ er lidet opløseligt i opløsningsmiddel E, vil det være tilrådeligt at gennemføre den ovenfor angivne reaktion i et andet passende elektrondonor-opløsningsmiddel E' for at opnå komplekset $M_m M'X_{2m} Y \cdot nE'$, der efter isolation vil blive behandlet ved en temperatur mellem stuetemperatur og 150 °C med et overskud af opløsningsmiddel E, der udskifter opløsningsmiddel E'. For at gennemføre en sådan udskiftning er det også muligt at tilblende et overskud af opløsningsmiddel E til opløsningen af komplekset $M_m M'X_{2m} Y \cdot nE'$ i opløsningsmidlet E'.

Generelt svarer det molære forhold mellem reagerende forbindelser MX_2 og $M'Y$ til værdien af m i det kompleks, som skal fremstilles. Det er dog også muligt at få meget aktive katalytiske bestanddele ved at gøre brug af et overskud af halogenidet MX_2 i forhold til den mængde, som sædvanligvis anvendes til fremstilling af det ønskede kompleks (molært forhold $MX_2/M'Y$ er større end 2). I et sådant tilfælde isolerer man ved krystallisation eller fordampning af opløsningsmidlet eller ved bundfældning med et passende opløsningsmiddel en blanding, der består af det ønskede kompleks (eller af det kompleks, der indeholder

opløsningsmidlet E') og af et kompleks bestående af halogenidet MX_2 og af opløsningsmiddel E (eller opløsningsmiddel E').

5 På analog måde er det muligt at anvende et overskud af forbindelse M'Y i forhold til den mængde, der sædvanligvis anvendes for at opnå det kompleks, som skal fremstilles (molært forhold $M'Y/MX_2$ er større end 2). I et sådant tilfælde isolerer man en blanding af det ønskede kompleks (eller af det kompleks, der indeholder opløsningsmiddel
10 E') og af et kompleks, der består af forbindelse M'Y og af opløsningsmiddel E (eller opløsningsmiddel E').

Det er også muligt at anvende blandinger af de angivne, forud tildannede komplekser, der anvendes som en bestanddel af katalysatoren ifølge opfindelsen, med et vandfrit
15 Mg-dihalogenid, idet Röntgenstrålespektret af disse blandinger viser en halo med et intensitetsmaximum, som er forskudt i forhold til den interplanare afstand af den mest intense linie, der findes i spektret af Mg-dihalogenidet af normal type. Spektret af Mg-dichloridet og
20 -dibromidet af normal type er defineret i ASTM 3-0854 for dichloridet og i ASTM 15-836 for dibromidet.

Indholdet af Mg-dihalogenid ligger mellem 1 og 99 vægt-%, især mellem 20 og 80%.

Disse blandinger kan f.eks. fremstilles ved samtidig finkelning af bestanddelene under sådanne betingelser, at
25 Röntgenstrålespektret af det finkelte produkt udviser den ovenfor angivne modifikation.

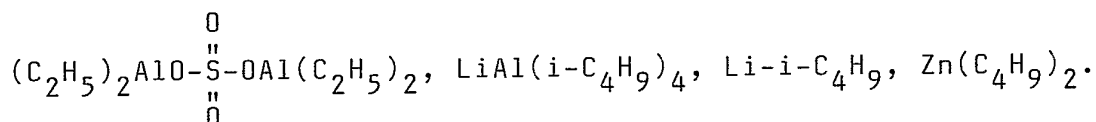
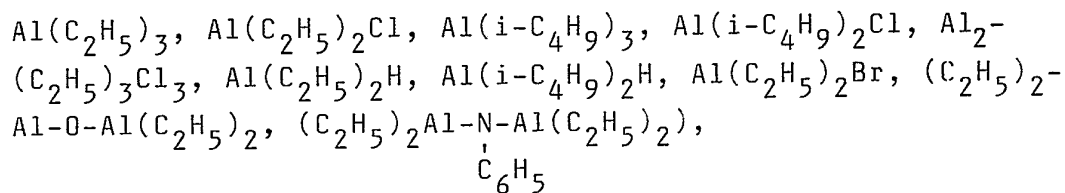
Blandt de forbindelser af Ti, V og Zr, der er anvendelige til fremstilling af de ovenfor beskrevne komplekser, er
30 følgende:

TiCl_3 , TiCl_4 , TiOCl_2 , TiBr_4 , TiJ_4 , $\text{Cl}_3\text{TiOCH}_3$, $\text{ClTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$,
 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Cl}_3\text{TiN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Cl}_3\text{TiOCOC}_6\text{H}_5$, $\text{Cl}_3\text{TiSC}_6\text{H}_5$, Cl_3^-
 Ti-acetylacetonat, $\text{Cl}_3\text{TiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Cl}_3\text{TiOC}_6\text{H}_5$, VCl_3 , VCl_4 ,
 VOCl_3 , $\text{Cl}_2\text{VOC}_4\text{H}_9$, $\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{ClV}(\text{acetylacetonat})_2$; Cl_2^-
 5 VOCOC_6H_5 , VO-acetylacetonat, ZrCl_4 , $\text{Cl}_3\text{ZrOC}_4\text{H}_9$.

Nogle eksempler på metalkomplekser, der svarer til den al-
 mene formel $\text{M}_m\text{M}'\text{X}_{2m}\text{Y.nE}$, angivet i det foregående, er
 følgende:

- $\text{MgTiCl}_5 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 10 $\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{MgTiCl}_5 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 $\text{MgTiCl}_5 \cdot 10\text{CH}_3\text{OH}$
 $\text{MgTiCl}_5 \cdot 5\text{tetrahydrofuran}$
 $\text{MgTi}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
 15 $\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_{12} \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
-
- 20 $\text{MgTiCl}_6 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
 $\text{MgTiCl}_5(\text{OCH}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{MgTiCl}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{MgTiBr}_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
 $\text{MnTiCl}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 25 $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{MgZrCl}_6 \cdot 4\text{tetrahydrofuran}$.

Metalorganiske forbindelser, der er særligt velegnet til
 fremstilling af katalysatorerne ifølge opfindelsen, er
 følgende:



- 5 Det molære forhold mellem den metalorganiske forbindelse og det kompleks, der indeholder Ti, V eller Zr, er ikke kritisk, og i tilfælde af (co)polymerisationen af ethylen og alfa-alkener ligger det fortrinsvis mellem 10 og 1000.

- 10 Katalysatoren ifølge opfindelsen anvendes ved (co)polymerisation af alkener, især ethylen, propylen, buten-1 og 4-methylpenten-1, i henhold til konventionel teknik, dvs. i en flydende fase, enten i nærværelse eller i fravær af et indifferent opløsningsmiddel, eller i gasfase. Et alifatisk eller cycloalifatisk carbonhydrid, såsom f.eks.
- 15 hexan, heptan eller cyclohexan, kan passende anvendes som indifferent opløsningsmiddel.

- (Co)polymerisationstemperaturen kan ligge mellem -80 ° og 200 °C, fortrinsvis mellem 50 og 100 °C, idet man arbejder ved atmosfæretryk eller under tryk. Reguleringen af
- 20 molekylvægten under (co)polymerisationen gennemføres i henhold til kendte metoder, ved f.eks. at arbejde i nærværelse af alkylhalogenider, metalorganiske forbindelser af Zn eller Cd eller hydrogen.

- 25 De følgende eksempler angives for bedre at illustrere den foreliggende opfindelse.

EKSEMPEL 1

1,1 g $\text{TiCl}_3(\text{HR})$, fremstillet ved reduktion af TiCl_4 med H_2 , (7,1 mmol) blev i en nitrogenatmosfære opløst i 100 ml vandfrit ethylacetat.

- 5 På lignende måde blev 0,68 g vandfrit MgCl_2 (7,1 mmol) opløst i 31 ml vandfrit ethylacetat.

De to opløsninger blev forenet og omsat ved 60 °C i 2 timer.

- 10 Det yderst opløselige reaktionsprodukt blev isoleret ved afdampning af opløsningsmidlet.

Herved fremkom der et grågrønt pulver, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formlen $\text{MgTiCl}_5 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

- 15 Röntgenstråle-diffraktionsmønsteret og de infrarøde absorptionsbånd, der er karakteristiske for gruppen $>\text{C}=\text{O}$, viste, at et sådant produkt var en veldefineret forbindelse.

- 20 Af sammenligningsgrunde undersøgte man kompleksene $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ og $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ og disses mekaniske blanding i et 1:1 molært forhold. Röntgenstrålespektret og det infrarøde spektrum var afgjort forskellige fra de tilsvarende spektre af det ovenfor beskrevne produkt. De ethylenpolymerisationsprøver, der blev gennemført ved som katalysatorbestanddele at anvende kompleksene $\text{MgTiCl}_5 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ og den ovenfor angivne mekaniske blanding, er angivet i tabellen (prøver I, II og III).
- 25

EKSEMPEL 2

6,92 g vandfrit MgCl_2 (72,7 mmol) blev i en nitrogenatmosfære opløst i 100 ml vandfrit ethylacetat. På analog måde opløstes 7,48 g $\text{TiCl}_3(\text{HR})$ (48,46 mmol) i 72 ml vandfrit ethylacetat.

De to opløsninger blev forenet og omsat under omrøring i 4 timer ved 60 °C. Det resulterende reaktionsprodukt var yderst opløseligt og blev isoleret ved afdampning af opløsningsmidlet. Der fremkom et let grønt pulver, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formlen $\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Röntgenstrålemønstret af et sådant produkt udviste diffraktioner, der hverken kan tilskrives $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ eller $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; ligeledes havde absorptionsbåndene af gruppen >C=O i det infrarøde spektrum positioner, der afveg fra dem, der svarer til kompleksene af TiCl_3 eller MgCl_2 med ethylacetat.

Ethylenpolymerisationsprøverne, hvorved der gøres brug af et sådant kompleks som katalysatorbestanddele, blev anført i tabellen (prøver IV og V).

EKSEMPEL 3

I en nitrogenatmosfære opløste man separat 0,95 g $\text{TiCl}_3(\text{HR})$ (6,1 mmol) og 0,65 g vandfrit MgCl_2 (6,1 mmol) i henholdsvis 80 ml afluftet vandfrit ethylalkohol og i 20 ml af den samme alkohol. De to opløsninger blev forenet og omsat ved stuetemperatur i 12 timer. Reaktionsproduktet blev isoleret ved afdampning af opløsningsmidlet og tørret. På denne måde fremkom der et gråt pulver, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formlen $\text{MgTiCl}_5 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Den ethylen-polymerisation, som gennemføres ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve VI).

EKSEMPEL 4

- 5 I en nitrogenatmosfære opløste man separat 1,4 g $\text{TiCl}_3(\text{HR})$ (9,05 mmol) og 0,86 g vandfrit MgCl_2 (9,05 mmol) i henholdsvis 100 ml afluftet vandfrit methanol og i 50 ml af den samme alkohol.

- 10 De to opløsninger blev forenet og omsat ved 50 °C i 4 timer. Reaktionsproduktet blev isoleret ved afdampning af opløsningsmidlet og tørret.

På denne måde fremkom der et gråt pulver, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formlen $\text{MgTiCl}_5 \cdot 10\text{CH}_3\text{OH}$.

- 15 Den polymerisation af ethylen, som gennemføres ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve VII).

EKSEMPEL 5

- 20 I en indifferent atmosfære opløste man separat 2,4 g (10 mmol) $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{tetrahydrofuran}$ og 3,6 g (10 mmol) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{tetrahydrofuran}$ i henholdsvis 300 ml vandfrit tetrahydrofuran og i 200 ml vandfrit tetrahydrofuran.

- 25 De to opløsninger blev forenet og omsat under omrøring ved stuetemperatur i 2 timer. Produktet blev isoleret ved fordampning af opløsningsmidlet og tørret. På denne måde fremkom der et gråt pulver, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formlen $\text{MgTiCl}_5 \cdot 5\text{tetrahydrofuran}$.

Den ethylen-polymerisation, som gennemføres ved at anvende et sådant kompleks som katalysatorbestanddel, er angivet i tabellen (prøve VIII).

EKSEMPEL 6

- 5 2,8 g vandfrit MgCl_2 (29,5 mmol) blev opløst i 59 ml vandfrit ethylacetat.

Separat opløstes 4,4 g TiCl_3 (ARA) fremstillet ved reduktion af TiCl_4 med metallisk Al og aktiveret ved tør findeling (22,1 mmol) i 60 ml vandfrit ethylacetat. De to opløsninger blev forenet, og man lod dem reagere ved 50 °C i 4 timer.

10

Den resulterende, mørkegrønne opløsning blev afdampet til tørhed, hvorved man opnåede et violet, fast stof, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formelen $\text{Mg}_4\text{Ti}_3\text{AlCl}_{20} \cdot 12\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Dette kompleks indeholdt også Al på grund af, at TiCl_3 fremstillet ved reduktion af TiCl_4 med Al forelå i form af $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$.

15

Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalysatorbestanddel, er angivet i tabellen (prøve IX).

20

EKSEMPEL 7

1,6 g af komplekset med formelen $\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, fremstillet som beskrevet i eksempel 2, blev suspenderet i 30 ml ethylbenzoat, og den således fremkomne suspension blev opvarmet til 100 °C i 6 timer. Reaktionsproduktet blev filtreret, vasket ved stuetemperatur med 200 ml n-heptan og tørret under vakuum.

25

Det således fremkomne, faste, gule stof udviste ved analyse en sammensætning svarende til formlen $\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_{12} \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$. De ethylen- og propylenpolymerisationsprøver, der gennemføres ved at anvende et sådant kompleks som katalysatorbestanddel, er angivet i tabellen (prøver X, XI og XXXVI).

EKSEMPEL 8

1,8 g af komplekset med formlen $\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, fremstillet i henhold til eksempel 2, blev suspenderet i 30 ml benzonitril. Idet man følger den samme metode som i eksempel 7, isolerede man et brunt, fast stof, der ved analyse udviste en sammensætning svarende til formlen $\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. Den ethylen-polymerisation, der blev gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XII).

EKSEMPEL 9

I en nitrogenatmosfære opløste man separat 2,6 g vandfrit MgCl_2 (27,4 mmol) og 3 ml TiCl_4 (27,4 mmol) i henholdsvis 200 ml vandfrit ethylacetat og i 60 ml vandfrit ethylacetat.

De to opløsninger blev forenet og omsat under omrøring i 4 timer ved 60 °C. Fra den koncentrerede opløsning bundfældede der et gult, krystallinsk, fast stof ved afkøling, hvilket derpå blev isoleret, krystalliseret af ethylacetat og tørret under vakuum ved 50 °C. Dette produkt, som dekomponerede ved 190 °C, udviste ved analyse en sammensætning svarende til formlen $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Det infrarøde spektrum og Røntgenstrålespektret af dette produkt afslørede, at det var en godt defineret forbindelse, principielt forskellig fra dem, der svarer til

komplekserne $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ og $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

De ethylen-polymerisationsprøver, der gennemføres ved som katalysatorbestanddel at anvende det ovenfor beskrevne kompleks og af sammenligningsgrunde komplekset $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$, er angivet i tabellen (forsøg XIII og XIV).

EKSEMPEL 10

0,22 ml TiCl_4 (2 mmol) blev dråbevis tilsat til 20 ml af en opløsning af MgCl_2 i ethylacetat (10 mmol MgCl_2) opvarmet til 50 °C. Det blev omsat ved 50 °C i 2 timer, og derpå blev opløsningsmidlet afdampet under vakuum, og det grå bundfald blev tørret ved 40 °C.

Röntgenstråle-diffraktions-mønsteret viste, at dette produkt var en mekanisk blanding af $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ og $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

EKSEMPEL 11

Eksempel 10 blev gentaget under anvendelse af 0,11 ml rent TiCl_4 (1 mmol). Det resulterende bundfald blev efter tørring udsat for Röntgenstråleanalyse, og det viste sig at være en blanding af $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ og $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Den ethylen-polymerisationsprøve, som blev gennemført ved at anvende det ovenfor beskrevne produkt som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XV).

EKSEMPEL 12

Man gentog eksempel 10, men man anvendte 4,4 ml TiCl_4 (40 mmol).

Det således fremkomne bundfald blev efter tørring underkastet en analyse, og det viste sig, at det var en blan-

ding af $\text{MgTiCl}_6 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + [\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$.

Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende det før beskrevne produkt som katalysatorbestanddel, er angivet i tabellen (prøve XVI).

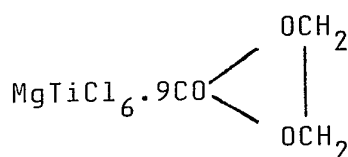
5 EKSEMPEL 13

2,6 MgCl_2 (27,3 mmol) blev opløst i 50 ml vandfrit ethylencarbonat ved 50 °C.

Separat opløstes 3 ml TiCl_4 (27,3 mmol) i 100 ml vandfrit ethylencarbonat ved 50 °C.

10 De to opløsninger blev forenet, og man lod dem reagere i 7 timer ved 50 °C. På denne måde fremkom der et pulverformet, gult bundfald. Dette bundfald blev isoleret ved varm filtrering og tørret ved 50 °C under vakuum.

15 Der fremkom et gult pulver, der ved analyse viste sig at svare til formlen



20 Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende dette kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XVII).

EKSEMPEL 14

35 ml pyridin blev dråbevis tilblandet til 20 ml af en opløsning af 4,6 g af komplekset $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (fremstillet i henhold til eksempel 9) i ethylacetat. Efter 2 timers

reaktion ved 60 °C fremkom der et gult bundfald, der blev filtreret og tørret ved fordampning af opløsningsmidlet. Det isolerede, gule, faste stof udviste ved analyse en sammensætning svarende til formlen $\text{MgTiCl}_6 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

- 5 Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende dette kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XVIII).

EKSEMPEL 15

- 10 2 g af komplekset $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (fremstillet som beskrevet i eksempel 9) blev suspenderet i 30 ml POCl_3 . Det blev omsat i 4 timer ved 60 °C under omrøring, og derpå blev det afdampet til tørhed, idet man således isolerede et gult pulver, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formlen $\text{MgTiCl}_6 \cdot 5\text{POCl}_3$.
- 15 Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XIX).

EKSEMPEL 16

- 20 I en nitrogenatmosfære opløste man separat 3,15 g (17 mmol) $\text{Cl}_3\text{TiOCH}_3$ og 1,62 g (17 mmol) vandfrit MgCl_2 i henholdsvis 40 ml vandfrit ethylacetat og i 35 ml vandfrit ethylacetat.

De to opløsninger blev forenet og opvarmet under omrøring til 60 °C i 5 timer.

- 25 Opløsningsmidlet blev afdampet, og det resulterende produkt blev tørret ved 50 °C under vakuum. Der isoleredes et gult pulver, som ved analyse udviste en sammensætning svarende til formlen $\text{MgTiCl}_5(\text{OCH}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført under anvendelse af et sådant kompleks som katalysatorbestanddel, er angivet i tabellen (prøve XX).

EKSEMPEL 17

- 5 3,41 g (12,4 mmol) $\text{Cl}_3\text{TiOOC-C}_6\text{H}_5$ blev opløst i 50 ml vandfrit ethylacetat, og den resulterende opløsning blev blandet med 24,8 ml af en 0,5 M opløsning af vandfrit MgCl_2 i ethylacetat (12,4 mmol MgCl_2).

Man omsatte ved 50 °C i 4 timer under omrøring.

- 10 Efter afdampning af opløsningsmidlet og tørring af det resulterende produkt fremkom der et grønt pulver, der ved analyse udviste følgende sammensætning:
 $\text{MgTiCl}_5(\text{OOC-C}_6\text{H}_5) \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

- 15 Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XXI).

EKSEMPEL 18

- 20 26 mmol $\text{Cl}_3\text{TiN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ blev opløst i 150 ml vandfrit ethylacetat, og den resulterende opløsning blev tilsat til en anden opløsning, der indeholder 26 mmol vandfrit MgCl_2 i 52 ml ethylacetat.

- 25 Man lod blandingen reagere i 4 timer under omrøring ved stuetemperatur, og derpå blev der afdampet og tørret. Der fremkom derpå et brunt pulver, som ved analyse viste sig at have følgende sammensætning:
 $\text{MgTiCl}_5[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført under anvendelse af et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XXII).

EKSEMPEL 19

5. I en nitrogenatmosfære og ved en temperatur på 60 °C opløste man 2,12 g vandfrit MgCl_2 (22,4 mmol) i 100 ml af-
luftet, vandfrit n-butylacetat. Man tilsatte 7,6 ml
10 $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_4\text{H}_9)_4$ (22,4 mmol), stadig ved 60 °C, til den pågæl-
dende opløsning, og hele blandingen blev opvarmet i 4
timer ved 60 °C under omrøring.

Ved afdampning af opløsningsmidlet under vakuum ved 60 °C isoleredes der et farveløst, pastaagtigt produkt, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formlen $\text{MgTiCl}_2(\text{O}-\text{nC}_4\text{H}_9)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$.

- 15 Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XXIII).

EKSEMPEL 20

- 20 1,98 ml (18 mmol) TiCl_4 blev dråbevis tilsat til en opløsning af 3,3 g MgBr_2 (18 mmol) i 200 ml vandfrit di-
ethylether: der dannedes øjeblikkeligt et rødt bundfald.
Det blev under tilbagesvaling omsat i 4 timer; derpå blev
opløsningsmidlet afdampet, og der fremkom et brunt pul-
ver, der ved analyse udviste en sammensætning svarende
25 til formlen $\text{MgTiCl}_4\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev udført under anvendelse af et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XXIV).

EKSEMPEL 21

1,7 g vandfrit MnCl_2 (13,5 mmol) blev opløst i 100 ml vandfrit ethanol.

5 Separat opløstes 2,08 g TiCl_3 (13,5 mmol) i 100 ml vandfrit ethanol.

De to opløsninger blev forenet og omsat ved 25 °C i 4 timer og ved 50 °C i 8 timer.

10 Den resulterende, himmelblå opløsning blev afdampet til tørhed, hvorved der fremkom et gråt, fast stof, der ved analyse udviste en sammensætning svarende til formlen $\text{MnTiCl}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved anvendelse af et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XXV).

15 EKSEMPEL 22

5,6 g vandfrit MgCl_2 (59 mmol) blev i en nitrogenatmosfære opløst i 100 ml vandfrit ethylacetat. På lignende måde opløstes 6,17 g VCl_3 (39,2 mmol) i 150 ml vandfrit ethylacetat.

20 De to opløsninger blev forenet og omsat under omrøring ved 60 °C i 4 timer. Den resulterende grønne opløsning blev afdampet til tørhed, idet man således opnåede et brunt pulver, der ved analyse udviste en sammensætning svarende til formlen $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

25 Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XXVI).

EKSEMPEL 23

0,203 g vandfrit MgCl_2 (2,14 mmol) blev opløst i 60 ml vandfrit tetrahydrofuran.

5 Separat suspenderedes 0,50 g ZrCl_4 (2,14 mmol) i 100 ml vandfrit tetrahydrofuran.

Opløsningen blev tilsat til suspensionen, og hele blandingen blev omsat ved 25 °C i 6 timer. Den blev afdampet til tørhed, hvorved der fremkom et hvidt, fast stof, der ved analyse udviste en sammensætning svarende til formlen

10 $\text{MgZrCl}_6 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XXVII).

EKSEMPEL 24

15 0,87 g vandfrit CaCl_2 (7,8 mmol) blev i en nitrogenatmosfære opløst i 50 ml afluftet, vandfrit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, og analogt opløstes 1,2 g $\text{TiCl}_3(\text{HR})$ (7,8 mmol) i 100 ml afluftet, vandfrit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

20 De to opløsninger blev forenet, og man lod dem reagere ved 40 °C i 8 timer. Ved afdampning af opløsningsmidlet under vakuum ved 40 °C blev der isoleret et gråt, fast stof, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formlen $\text{CaTiCl}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

25 Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XXVIII).

EKSEMPEL 25

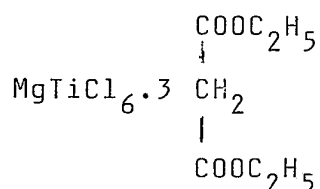
2,97 g vandfrit CaI_2 (10 mmol) blev i en nitrogenatmosfære opløst i 100 ml afluftet, vandfrit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; analogt opløstes 1,58 g $\text{TiCl}_3(\text{HR})$ (10 mmol) i 60 ml afluftet, vandfrit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

De to opløsninger blev forenet og omsat ved 40 °C i 3 timer. Ved afdampning af opløsningsmidlet under vakuum ved 40 °C isoleredes der et violet, fast stof, der ved analyse viste sig at have en sammensætning svarende til formelen $\text{CaTiCl}_3\text{I}_2 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Den ethylen-polymerisationsprøve, der blev gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel, er angivet i tabellen (prøve XXIX).

EKSEMPEL 26

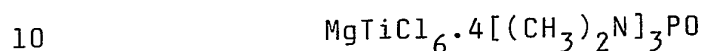
2,67 g af komplekset $\text{MgTiCl}_6 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (fremstillet som i eksempel 9, blot med den forskel, at tørringen blev gennemført ved 25 °C i stedet for ved 50 °C) blev suspenderet i 30 ml diethyl-malonat. Hele blandingen blev omsat ved 60 °C under omrøring i 3 timer; suspensionen blev derpå tørret ved fordampning, hvorved man isolerede et gult pulver, der ved analyse viste sammensætningen:



Ethylen-polymerisationsprøven gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalysatorbestanddel er angivet i tabellen (prøve XXX).

EKSEMPEL 27

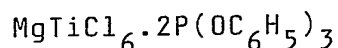
Til 1,9 g af komplekset $\text{MgTiCl}_6 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (fremstillet som i eksempel 9, med den ene forskel, at tørringen blev gennemført ved 25 °C i stedet for ved 50 °C) blev tilsat 5 ml vandfrit $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; derpå tilsattes 20 ml hexamethylphosphoramid dråbevis. Hele blandingen blev omsat ved 25 °C under omrøring i 4 timer og derpå fordampet til tørhed, hvorved man isolerede et gult pulver, der ved analyse viste sig at have sammensætningen:



Ethylen-polymerisationsprøven gennemført ved at anvende et sådant kompleks som katalytisk bestanddel er angivet i tabellen (prøve XXXI).

EKSEMPEL 28

3,6 g af komplekset $\text{MgTiCl}_6 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (fremstillet som i eksempel 9, blot med den forskel, at tørringen blev gennemført ved 25 °C i stedet for ved 50 °C) blev opløst i 30 ml triphenyl-phosphit. Opløsningen blev omsat under omrøring ved 25 °C i 4 timer, og reaktionsmassen blev fordampet til tørhed, hvorved man isolerede en orangefarvet olie, der ved analyse viste sig at have sammensætningen:

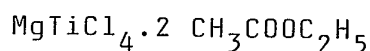


Ethylen-polymerisationsprøven gennemført under anvendelse af et sådant kompleks som katalytisk bestanddel er angivet i tabellen (prøve XXXII).

EKSEMPEL 29

0,52 g (5,46 mmol) vandfrit MgCl_2 blev under nitrogenatmosfære opløst i 11 ml vandfrit ethylacetat, og denne

opløsning blev tilført til en suspension af 0,65 g (5,46 mmol) TiCl_2 i 100 ml vandfrit ethylacetat. Hele blandingen blev omsat under omrøring ved 60 °C i 6 timer. Den resulterende suspension blev fordampet til tørhed, hvorved man isolerede et sort pulver, der ved analyse viste følgende sammensætning:



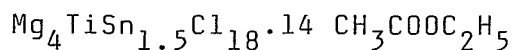
Ethyl-polymerisationsprøven gennemført under anvendelse af et sådant kompleks som katalytisk bestanddel er angivet i tabellen (prøve XXXIII).

EKSEMPEL 30

Under en nitrogenatmosfære opløste man separat:

1,9 g (20 mmol) vandfrit MgCl_2 i 40 ml vandfrit ethylacetat;
 1,10 ml (10 mmol) TiCl_4 i 20 ml vandfrit ethylacetat;
 1,15 ml (10 mmol) SnCl_4 i 20 ml vandfrit ethylacetat.

De tre opløsninger blev kombineret og omsat under omrøring ved 70 °C i 4 timer. Fra den omsatte opløsning bundfældede der efter koncentration og afkøling et krystallinsk, gult produkt, der blev isoleret ved filtrering og tørret ved 25 °C under vakuum. Produktet viste ved analyse sammensætningen:



Ethylen-polymerisationsprøven gennemført under anvendelse af et sådant kompleks som katalytisk bestanddel er angivet i tabellen (prøve XXXIV).

Ethylenpolymerisation i indifferant opløsningsmiddel

En passende mængde af et af de katalytiske komplekser, der

er fremstillet i eksemplerne, og 1000 ml afluftet, vandfrit desulfureret n-heptan blev sammen med 2 ml af en alkyl-aluminium-forbindelse indført i en nitrogenatmosfære i en autoklav, der var af rustfrit stål, som havde en volumenkapacitet på 3 liter, og som var forsynet med en ankeromrører og opvarmet til den ønskede temperatur. Hydrogen og ethylen blev ved de forud fastsatte, partielle tryk tilsat dertil, og det totale tryk blev holdt konstant under hele polymerisationen ved kontinuerlig ethylen-tilførsel. Efter en passende reaktionsperiode blev polymerisationen afbrudt, der blev filtreret, og den fremkomne polymer blev tørret.

Det logaritmiske viskositetstal η_{in} dl/g blev målt i tetrahydronaphthalen ved 135 °C, idet man anvender koncentrationer på 0,25 g polymer i 100 ml opløsningsmiddel; udbyttet udtrykkes i g polymer fremkommet per g Ti eller V eller Zr.

Resultaterne ved ethylenpolymerisation i opløsning er vist i tabellen (prøve I-XXXIV).

Ethylenpolymerisation i gasfase

200 g pulverformet, fuldstændigt tørret polyethylen, en passende mængde af et af de katalytiske komplekser, der er fremstillet i eksemplerne, 30 ml afluftet, vandfrit, desulfureret n-heptan og 2 mmol af et trialkylaluminium blev indført i en autoklav, der var af rustfrit stål, som indeholdt 2 liter, og som var forsynet med en ankeromrører. Efter afdampning af opløsningsmidlet ved opvarmning til 95 °C under vakuum indførte man 2 atm. hydrogen og ethylen op til et totalt tryk af 19 atm. i autoklaven. Trykket blev holdt konstant under hele reaktionstiden ved at tilføre ethylen kontinuerligt. Efter en passende reaktionstid standsedes polymerisationen, og den dannede polymer blev isoleret.

Forsøget med ethylen-polymerisation i gasfase er angivet i tabellen (prøve XXXV).

Propylen-polymerisation

100 mg af det katalytiske kompleks fremstillet i henhold til eksempel 7 og 50 ml afluftet, vandfrit desulfureret n-heptan blev sammen med 2 ml $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ under tørt argontryk indført i en autoklav, der indeholder 2 liter, 5 som er fremstillet af rustfrit stål, som er forsynet med en ankerrører, som er opvarmet til 65 °C, og som indeholder hydrogen svarende til et partielt tryk af 0,85 atm. samt 500 g vandfrit propylen. Reaktionen blev afbrudt efter 10 5 timers forløb, det ikke polymeriserede propylen blev ført bort, og den polymere blev udtaget af autoklaven, og derpå blev den tørret og vejat.

Resultaterne af denne polymerisationsprøve er angivet i tabellen (prøve XXXVI).

TABEL

Prøve	Katalytisk kompleks			Al alkyl	Polymerisation				Polymer		
	Type	mg	%M'		ethylen atm.	H ₂ atm.	Temp. °C	Krævetid, h	Produkt g	η in dl/g	Udbytte
I	MgTiCl ₅ ·2CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 1)	24	Ti=11,5	2 ml Al(iC ₄ H ₉) ₃	10	3	85	4	450	1,6	163000
II	TiCl ₃ ·CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 1)	25	Ti=20,7	"	10	3	85	4	9	-	1745
III	Mekanisk blanding 1:1 (eks. 1) TiCl ₃ ·CH ₃ COOC ₂ H ₅ +MgCl ₂ ·CH ₃ -COOC ₂ H ₅	33	Ti=11,3	"	10	3	85	4	35	1,8	9370
IV	Mg ₃ Ti ₂ Cl ₁₂ ·7CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 2)	18	Ti= 8,1	"	9	4	85	4	290	1,6	199000
V	Mg ₃ Ti ₂ Cl ₁₂ ·7CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 2)	20	Ti= 8,1	Al(C ₂ H ₅) ₈	10	3	85	4	180	2,4	111000
VI	MgTiCl ₅ ·6C ₂ H ₅ OH (eks. 3)	12	Ti=10,0	Al(iC ₄ H ₉) ₃	10,5	2,5	90	4	160	2,3	133000
VII	MgTiCl ₅ ·10CH ₃ OH (eks. 4)	35	Ti= 8,2	"	10	3	85	4	290	2,6	101000
VIII	MgTiCl ₅ ·5C ₄ H ₈ O (eks. 5)	20	Ti= 7,8	"	10	3	85	4	210	2,0	134000
IX	Mg ₄ Ti ₃ AlCl ₂₀ ·12CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 6)	22	Ti= 8,3	"	10	3	85	4	330	2,0	180000
X	Mg ₃ Ti ₂ Cl ₁₂ ·6C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅ (eks. 7)	27	Ti= 6,4	Al(iC ₄ H ₉) ₃	10	3	85	4	280	2,2	167000

TABEL

Prøve	Katalytisk kompleks			Al alkyl	Polymerisation			Polymer			
	T y p e	mg	%M ¹		ethy- len atm.	H ₂ atm.	Temp. °C	Kræ- vet tid, h	Pro- dukt g	η_{in} dl/g	Udbytte
XI	Mg ₃ Ti ₂ Cl ₁₂ ·6C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅ (eks. 7)	48	Ti= 6,4	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	10	3	85	4	310	2,7	101000
XII	Mg ₃ Ti ₂ Cl ₁₂ ·7C ₆ H ₅ CN (eks. 8)	49	Ti= 7,7	Al(iC ₄ H ₉) ₃	10	3	85	4	280	2,2	74200
XIII	MgTiCl ₆ ·2CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 9)	19	Ti=10,4	"	9	4	84	4	300	1,5	151500
XIV	[TiCl ₄ ·CH ₃ COOC ₂ H ₅] ₂ (eks. 9)	68	Ti=17,3	"	10	3	85	4	11	-	932
XV	MgTiCl ₆ ·2CH ₃ COOC ₂ H ₅ + MgCl ₂ ·CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 11)	105	Ti= 1,1	"	10	3	90	4	450	1,9	388000
XVI	MgTiCl ₆ ·3CH ₃ COOC ₂ H ₅ + [TiCl ₄ ·CH ₃ COOC ₂ H ₅] ₂ (eks. 12)	19	Ti=13,1	"	10	3	85	4	310	2,1	125000
XVII	MgTiCl ₆ ·9CO$\begin{array}{c} OCH_2 \\ \\ OCH_2 \end{array}$ (eks. 13)	53	Ti= 4,4	"	10	3	85	4	240	2,3	103000
XVIII	MgTiCl ₆ ·6C ₅ H ₅ N (eks. 14)	25	Ti= 6,2	Al(iC ₄ H ₉) ₃	10	3	85	5	130	2,2	84000
XIX	MgTiCl ₆ ·5POCl ₃ (eks. 15)	36	Ti= 4,2	"	10	3	85	4	450	2,1	298000
XX	MgTiCl ₅ (OCH ₃)·2CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 16)	20	Ti=10,3	"	10	3	90	4	190	1,9	92000

TABEL

Prøve	Katalytisk kompleks			Al alkyl	Polymerisation			Polymer			
	Type	mg	%M'		ethylen atm.	H ₂ atm.	Temp. °C	Krævet tid, h	Produkt g	η_{in} dl/g	Udbytte
XXI	MgTiCl ₅ (OOC-C ₆ H ₅) ₂ ·2CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 17)	28	Ti= 8,8	"	10	3	90	4	240	1,8	97500
XXII	MgTiCl ₅ [N(C ₆ H ₅) ₂] ₂ ·3CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 18)	30	Ti= 5,8	"	10	3	90	4	250	2,4	144000
XXIII	MgTiCl ₂ (O-C ₄ H ₉) ₄ ·2CH ₃ COOC ₄ H ₉ (eks. 19)	81	Ti= 7,1	"	10	3	90	8	210	3,7	36500
XXIV	MgTiCl ₄ Br ₂ ·2(C ₂ H ₅) ₂ O (eks. 20)	37	Ti= 8,7	"	10	3	85	4	780	1,8	241000
XXV	MnTiCl ₅ ·4C ₂ H ₅ OH (eks. 21)	68	Ti=10,1	"	10	3	85	7	340	2,4	49500
XXVI	Mg ₃ V ₂ Cl ₁₂ ·7CH ₃ COOC ₂ H ₅ (eks. 22)	45	V = 8,2	"	10	3	85	4	105	2,8	28500
XXVII	MgZrCl ₆ ·4C ₄ H ₈ O (eks. 23)	85	Zr=14,3	"	10	3	85	4	80	5,6	6550
XXVIII	CaTiCl ₅ ·4C ₂ H ₅ OH (eks. 24)	94,6	Ti=10,2	Al(iC ₄ H ₉) ₃	10	3	85	5	100	2,0	10500
XXIX	CaTiCl ₃ J ₂ ·5C ₂ H ₅ OH (eks. 25)	48	Ti= 7,3	"	10	3	90	4	80	-	23300

TABEL

Prøve	Katalytisk kompleks			Al alkyl	Polymerisation				Polymer		
	Type	mg	% M'		E- thy- len, atm.	H ₂ atm.	Tem- pera- tur o C	Tem- per- tid h.	Pro- dukt g	η_{in} dl/g	Udbyt- te
XXX	$MgTiCl_6 \cdot 3 CH_2(COOC_2H_5)_2$ (eks. 26)	48	Ti = 6,51	Al(C_4H_9) ₃	10	3	90	4	181	2,20	58000
XXXI	$MgTiCl_6 \cdot 4 [(CH_3)_2N]_3 PO$ (eks. 27)	52	Ti = 4,40	"	10	3	100	4	45	2,65	63000
XXXII	$MgTiCl_6 \cdot 2P(OC_6H_5)_3$ (eks. 28)	117	Ti = 5,60	"	10	3	100	4	300	1,78	48500
XXXIII	$MgTiCl_4 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ (eks. 29)	17,7	Ti = 11,10	"	10	3	90	4	315	1,42	162000
XXXIV	$Mg_4Ti_{Sn_{1,5}Cl_{18} \cdot 14 CH_3COOC_2H_5}$ (eks. 30)	17	Ti = 1,90	"	10	3	90	4	130	2,28	405000
XXXV Polym. i gas- fase	$MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ (eks. 9)	24	Ti = 10,40	0.6 ml Al(C_6H_{13}) ₃	17	2	95	3	430	1,70	172000

TABEL

Propylen-polymerisation

	Mg ₃ Ti ₂ Cl ₆ ·6C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅ (eks. 7)	100	Ti= 6,4	Al(iC ₄ H ₉) ₃	Pro- pylen		500 g	0,85	65	5	325	0,7	50800
XXVI													

P a t e n t k r a v:

Katalysator til (co)polymerisation af alkener, k e n d e-
t e g n e t ved, at den er fremstillet ved at blande:

a) en katalytisk komponent med den almene formel

5 $M_m M' X_{2m} Y \cdot nE$, hvor:

M = Mg, Mn og/eller Ca

m = et tal mellem 0,5 og 2

10 M' = Ti, V og/eller Zr eller blandinger af disse metal-
ler med Zn, Al, Sn, Fe, Co, Ni, Cr og Mo i en sådan
mængde, at atomforholdet mellem nævnte metaller og
Ti, V og/eller Zr vil ligge mellem 0,1:1 og 2:1,

X = Cl, Br eller J

Y = et halogenatom og/eller et radikal, som er valgt
blandt $-NR_2$, $-OR$ og

15
$$\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C-R \end{array}$$
 (R = carbonhydrid-radikal, især alkyl, aryl,
cycloalkyl eller aralkyl) og blandinger deraf,
hvorved dette radikal er tilstede i en sådan mængde,
at man tilfredsstiller valensen af M' ;

n = et tal fra 0,5 m til 20 m

20 E = en elektron-donorforbindelse udvalgt blandt:

a) estere af organiske carboxylsyrer

b) alkoholer

c) ethere

d) aminer

25 e) estere af carbonsyre

f) nitriler

g) estere af phosphorsyre og phosphorsyring og
phosphoroxychlorid; med

b) en metalorganisk forbindelse af et metal fra gruppe I,
30 II eller III i det periodiske system.