
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8000856**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van vast titaantrichloride.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C01G23/02, C08F4/64.
- ⑦1 Aanvrager: Mitsubishi Chemical Industries Limited te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8000856.
- ②2 Ingediend 12 februari 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 1 maart 1979.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 23983/79 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 september 1980.

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

Aanvrager: Mitsubishi Chemical Industries Ltd. Tokio, Japan.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het bereiden van vast titaantrichloride.

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het be-
reiden van vast titaantrichloride door het neer te slaan bij een temperatuur
lager dan 150°C uit een vloeibaar titaantrichloridecomplex verkregen in
aanwezigheid van een ether. In het bijzonder heeft de uitvinding betrek-
king op een werkwijze voor het bereiden van vast titaantrichloride dat
geschikt is als een katalysatorcomponent voor de polymerisatie van een
10 α -olefine.

Het is bekend dat fijn verdeeld vast titaantrichloride verkre-
gen kan worden door een warmtebehandeling bij een temperatuur lager dan
 150°C van een vloeibaar titaantrichloridecomplex, door het op
te lossen in aanwezigheid van een ether, welke stof gebruikt kan worden
15 als katalysator voor de polymerisatie van een α -olefine. Het is ook
bekend dat bij het bereiden van de katalysator de neerslagvorming van
het vaste titaantrichloride uit vloeibaar titaantrichloridecomplex wordt
uitgevoerd in aanwezigheid van een electrondonor zoals esters en fos-
fieten ter verkrijging van een katalysator die een polymeer kan bereiden
20 met hoge isotactische karakteristieken.

Door de uitgevoerde onderzoeken is nader onderzoek gedaan
aan het verbeteren van het bereiden van een dergelijke katalysator.

Een van de doelstellingen volgens de uitvinding is het verkrij-
gen van een werkwijze ter bereiding van een fijn verdeelde vaste titaan-
25 trichloride als katalysator met een verbeterde polymerisatie-effectivi-
teit en waarmee het mogelijk is een polymeer te bereiden met hogere
isotactische eigenschappen door het neer te slaan uit een vloeibaar
titaantrichloridecomplex in aanwezigheid van een specifieke hoog molecu-
laire carbonzure ester.

30 Deze en andere doelstellingen volgens de uitvinding kunnen worden
bewerkstelligd door het uitvoeren van een werkwijze volgens de uitvinding
die hierdoor wordt gekenmerkt dat het neerslaan van het fijne vaste titaan-
trichloride uit het vloeibare titaantrichloridecomplex wordt uitgevoerd
in aanwezigheid van een ester met formule $\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^2$, waarbij R^1 en R^2
35 respectievelijk een koolwaterstofeenheid voorstellen en het totaal aantal
koolstofatomen van R^1 en R^2 10 of meer is.

De ethers die gebruikt worden voor de bereiding van het vloeiba-
re titaantrichloridecomplex kunnen ethers zijn die oplosbaar zijn in

8000856

een koolwaterstof-oplosmiddel en worden gewoonlijk weergegeven met formule R^3-O-R^4 , waarbij R^3 en R^4 gelijk of verschillend zijn en wel een koolwaterstofeenheid en bij voorkeur omvatten R^3 en R^4 molecuulgroepen met name alkylgroepen met rechte ketens zoals ethyl, n-propyl, n-butyl, n-amyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-decyl en n-dodecyl, alkenylgroepen bij voorkeur alkenylgroepen met een rechte keten zoals butenyl, octenyl en decenylgroepen, arylgroepen zoals tolyl, xylyl en ethylfenyl en aralkylgroepen zoals een benzylgroep.

Dialkylethers, dialkenylethers en alkylalkenylethers worden bij voorkeur toegepast.

Geschikte etherverbindingen omvatten diethylether, di-n-propylether, di-n-butylether, di-n-amylether, di-n-hexylether, di-n-heptylether, di-n-octylether, di-n-decylether, di-n-dodecylether, n-amyl-n-butylether, n-butyl-n-octylether, n-propyl-n-hexylether, bis(1-butenyl)ether, bis(1-octenyl)ether en propyl-1-butenylether.

De werkwijzen voor het bereiden van vloeibaar titaantrichloridecomplexen bij aanwezigheid van de ether kan gewoonlijk worden verdeeld in 2 verschillende werkwijzen.

a) Een werkwijze waarbij titaantetrachloride gereduceerd wordt als uitgangsmateriaal met een organo-aluminiumverbinding in aanwezigheid van een ether en indien nodig met behulp van een gewenst oplosmiddel.

b) Een werkwijze waarbij vast titaantrichloride gebruikt wordt als uitgangsmateriaal en gemengd wordt met een ether in aanwezigheid van een gewenst oplosmiddel.

De bovenvermelde werkwijze a) zal hieronder nader worden toegelicht.

De organo-aluminiumverbindingen die worden gebruikt voor de reductie kunnen verbindingen zijn met de algemene formule $AlR_n^5X_{3-n}$, waarbij R^5 een koolwaterstofeenheid is met 1-20 koolstofatomen, n een integer met de waarde 1-3 en X een halogeenatoom; bij voorkeur is R^5 een alkylgroep met 1-10 koolstofatomen zoals methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl en octylgroepen.

Geschikte organo-aluminiumverbindingen omvatten trialkylaluminiumverbindingen zoals triethylaluminium, tripropylaluminium en tributylaluminium; dialkylaluminiummonohaliden zoals dimethylaluminiummonochloride, en diethylaluminiummonochloride, dipropylaluminiummonochloride, en diethylaluminiummonobromide; alkylaluminiumsesquihaliden zoals ethylaluminiumsesquichloride en alkylaluminiumdihalides zoals

8000856

methyraluminiumdichloride en ethylaluminiumdichloride.

De werkwijze a) voor het bereiden van vloeibaar titaantrichloridecomplex zal nader worden toegelicht.

5 a-1) Een werkwijze waarbij een organo-aluminiumverbinding toegevoegd wordt aan homogeen vloeibaar titaantetrachloride en een ether of een werkwijze waarbij deze stoffen in de andere volgorde worden gemengd.

10 a-2) Een werkwijze waarbij een homogene vloeistof van een organo-aluminiumverbinding en een ether worden toegevoegd aan titaantetrachloride of een werkwijze waarbij deze stoffen in de andere volgorde met elkaar worden gemengd.

15 a-3) Een werkwijze waarbij een homogene vloeistof van een organo-aluminiumverbinding en een ether worden toegevoegd aan een homogene vloeistof van titaantetrachloride en een ether, of een werkwijze waarbij deze stoffen in de andere volgorde met elkaar worden gemengd.

a-4) Een werkwijze waarbij de temperatuur verhoogd wordt tot een gewenste waarde na het mengen van de stoffen genoemd onder a-1)-a-3) bij een temperatuur lager dan -30°C .

20 De temperatuur bij deze behandeling ligt gewoonlijk bij -30°C tot $+35^{\circ}\text{C}$ en bij voorkeur tussen 0°C en 35°C . De hoeveelheden van de componenten zijn zodanig dat de molaire verhouding van de titaanverbinding in het titaantetrachloride waar de koolwaterstofeenheid (R^5 in de formule) van de organo-aluminiumverbinding gelegen is bij 1:0,1 tot 1:50, bij voorkeur 1:0,3 tot 1:10 en de molaire verhouding van de ether: titaantetrachloride is gelegen bij 1:0,05 tot 1:5 bij voorkeur bij 1:0,25 tot 1:2,5.

25 Bij de bereiding van het vloeibare product verdient het de voorkeur om meer dan 2 keren de hoeveelheid aan gewenst oplosmiddel zoals de koolwaterstof of gehalogeneerde koolwaterstof gebruiken, gebaseerd op de ether, na de bereiding van het vloeibare product.

30 Geschikte koolwaterstoffen als oplosmiddel zijn verzadigde alifatische koolwaterstoffen zoals n-pentaan, n-hexaan, n-heptaan, n-octaan, n-dodecaan en vloeibare paraffine alicyclische koolwaterstoffen zoals cyclohexaan en methylcyclohexaan en aromatische koolwaterstoffen zoals benzeen en toluen en xyleen.

35 Geschikte gehalogeneerde koolwaterstoffen omvatten chloorbenzeen, broombenzeen, o-, m- of p- dichloorbenzeen. Met name wordt het oplosmiddel hoofdzakelijk gekozen in afhankelijkheid van de aard van de ether die gebruikt wordt bij de werkwijze. Zo wordt bijvoorbeeld een gehaloge-

neerde koolwaterstof als oplosmiddel gebruikt of een mengsel van een gehalogeneerde koolwaterstof en een koolwaterstof, gekozen wanneer diethylether wordt gebruikt. Een aromatische koolwaterstof als oplosmiddel wordt bij voorkeur gebruikt of een alicyclische koolwaterstof wanneer een ether gebruikt wordt met de formule waarbij tenminste 1 van de R^3 en R^4 -groepen een alkyl of alkenylgroep is met 3-5 koolstofatomen. Een verzadigde alifatische koolwaterstof wordt bij voorkeur gebruikt als oplosmiddel wanneer een ether gebruikt wordt met de boven vermelde formule waarbij R^3 en R^4 een alkyl of alkenylgroep zijn met 6 of meer koolstofatomen.

Het is mogelijk om een kleine hoeveelheid titaantetrabromide of titaantetraiodide te gebruiken bij de reductie van titaantetrachloride met een organo-aluminiumverbinding in aanwezigheid van een ether.

De boven vermelde werkwijze b) zal hieronder nader worden toegelicht.

Vast titaantrichloride kan verkregen worden door het reduceren van titaantetrachloride met waterstof, aluminium of een organo-aluminiumverbinding of het fijn maken van het verkregen vast titaantrichloride met behulp van een kogelmolen.

Wanneer het vaste titaantrichloride wordt behandeld met een ether is het mogelijk om deze te mengen bij de gewenste werkwijze.

Bij deze behandeling verdient het evenals bij a) de voorkeur om meer dan 2 keren de hoeveelheid aan gewenst oplosmiddel te gebruiken zoals de koolwaterstof of de gehalogeneerde koolwaterstof als oplosmiddel gebaseerd op de ether. De koolwaterstof of de gehalogeneerde koolwaterstof als oplosmiddel kunnen gelijk zijn als boven aangegeven en gekozen worden in afhankelijkheid van de aard van de toegepaste ether.

Bij de hoeveelheden van de verbindingen verdient een molaire hoeveelheid ether tot titaantrichloride van een of meer de voorkeur met name 1-5.

Het verkregen vloeibare product is een homogene oplossing of een mengsel van een titaantrichlorideethercomplex dat oplosbaar is in koolwaterstoffen waarbij titaantrichloride wordt bereid door het reduceren van titaantetrachloride. Het vloeibare product is een bruine of groen-bruine vloeistof die een kleine hoeveelheid vaste verbindingen soms kan bevatten.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgevoerd door de precipitatie van het product uit het verkregen vloeibare titaantrichloride-

8000856

complex bij een temperatuur lager dan 150°C in aanwezigheid van een ester met formule $\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^2$, waarbij R^1 en R^2 respectievelijk een koolwaterstofeenheid voorstellen en het totaal aantal koolstofatomen 10 of meer is zoals een verzadigde of onverzadigde alifatische koolwaterstof met 1-50
 5 koolstofatomen, een aromatische koolwaterstofrest met 6-50 koolstofatomen of een alicyclische koolwaterstof met 5-50 koolstofatomen en het totaal aantal koolstofatomen 10 of meer, bij voorkeur 12-50 is.

Geschikte esterverbindingen omvatten aromatische carbonzuren
 esters zoals butylbenzoesaat, amylbenzoesaat, hexylbenzoesaat, octylbenzoesaat,
 10 decylbenzoesaat, fenylbenzoesaat, hexyltoluylaat, octyltoluylaat, decyltoluylaat, fenyltoluylaat, butylethylbenzoesaat, amylethylbenzoesaat, hexylethylbenzoesaat, octylethylbenzoesaat, decylethylbenzoesaat, fenylethylbenzoesaat, butyltrimethylbenzoesaat, amyltrimethylbenzoesaat, hexyltrimethylbenzoesaat, octyltrimethylbenzoesaat, decyltrimethylbenzoesaat, fenyltrimethylbenzoesaat, propylpropylbenzoesaat, butylpropylbenzoesaat, amylpropylbenzoesaat, hexylpropylbenzoesaat,
 15 octylpropylbenzoesaat, decylpropylbenzoesaat, en fenylpropylbenzoesaat, verzadigde alifatische carbonzuren esters zoals octylbutyraat, decylbutyraat, hexylvalerianaat, octylvalerianaat, decylvalerianaat, fenylvalerianaat, amylcaproaat, hexylcaproaat, octylcaproaat, decylcaproaat, fenylcaproaat, propylcaprylaat, butylcaprylaat, amylcaprylaat, hexylcaprylaat, octylcaprylaat, fenylcaprylaat, propylcapraat, butylcapraat, amylcapraat, hexylcapraat, octylcapraat, decylcapraat, fenylcapraat, propyllauraat, butyllauraat, amyllauraat, hexyllauraat, octyllauraat, fenyllauraat, propylpalmitaat, butylpalmitaat, hexylpalmitaat, octylpalmitaat, fenylpalmitaat, ethylstearaat, propylstearaat, butylstearaat, hexylstearaat, octylstearaat en fenylstearaat, onverzadigde alifatische carbonzuren esters zoals octylcrotonaat, octylmethacrylaat, ethyloleaat, butyloleaat, hexyloleaat, octyloleaat, en fenyloleaat. De optimale esters omvatten octylbenzoesaat, decylbenzoesaat, butylcapraat, decylcapraat, butylstearaat, hexylstearaat, butyloleaat en hexyloleaat.
 30 oleaat.

De esterverbinding kan worden toegevoegd bij elke stap voor het beëindigen van de neerslagvorming van het vaste titaantrichloride. Het verdient de voorkeur om de esterverbinding toe te voegen voor de neerslagvorming of bij het begin van de neerslagvorming, zodat de esterverbinding nagenoeg volledig aanwezig is tijdens de neerslagvorming van het vast
 35 titaantrichloride.

Bij de toevoeging van de esterverbinding kan de esterverbinding zelf worden toegevoegd of worden verdund met een koolwaterstof-oplosmid-

8000856

del of een gehalogeneerd koolwaterstof-oplosmiddel voor de toevoeging. De hoeveelheid esterverbinding ligt gewoonlijk bij een molaire verhouding esterverbinding tot het neergeslagen titaantrichloride van 0,005 tot 0,50, bij voorkeur bij 0,01-0,10.

5 De werkwijze voor de bereiding van het fijne, vast titaantrichloride door de neerslagvorming bij een temperatuur lager dan 150°C uit het vloeibare product is niet kritisch. Zo kan bijvoorbeeld de neerslagvorming worden uitgevoerd vanuit het vloeibare product of een mengsel van het vloeibare product en een koolwaterstof-oplosmiddel of een gehalogeneerde
10 koolwaterstof als oplosmiddel bij een temperatuur lager dan 150°C bij voorkeur tussen $20-150^{\circ}\text{C}$, met name bij $40-120^{\circ}\text{C}$, in het bijzonder $60-100^{\circ}\text{C}$.

Wanneer de totale molaire hoeveelheid van Ti en Al in het vloeibare titaantrichloridecomplex minder is dan de molaire hoeveelheid van de ether kan de neerslagvorming worden versneld door het toevoegen van een
15 middel dat het complex ontleeft. Het middel dat het complex ontleedt heeft een functie door het bewerkstelligen van een reactie met het titaantrichloride-ethercomplex om vrij titaantrichloride te verkrijgen. Geschikte dergelijke middelen omvatten Lewis-zuren met een sterkere zuurgraad dan de zuurgraad van titaantrichloride, zoals titaantetrachloride, boriumtrifluoride, boriumtri-
20 chloride, vanadiumtetrachloride, aluminiumtrichloride, alkylaluminiumdichloride, alkylaluminiumsesquichloride en dialkylaluminiumchloride. Het verdient de voorkeur om titaantetrachloride en aluminiumchloriden te gebruiken zoals aluminiumtrichloride en alkylaluminiumdichloride. De hoeveelheid middel dat het complex ontleeft ligt bij voorkeur bij een molaire hoeveelheid
25 van minder dan 5 gebaseerd op de titaanverbinding in het vloeibare product.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt een violet, fijn verdeeld vast titaanchloride verkregen uit het vloeibare product. Hiermee wordt een neerslag gevormd van vrij, vast titaantrichloride door titaantrichloride ethercomplex te doen reageren in het vloeibare product met een
30 middel dat het complex ontleeft, dat reeds aanwezig is in het vloeibare product, zoals een overmaat aan titaantetrachloride, of dit middel wordt opnieuw toegevoegd.

Wanneer het verkregen vast titaantrichloride gebruikt wordt voor de polymerisatie van een α -olefine, samen met de co-katalysator, wanneer
35 het niet-gereageerde titaantetrachloride achterblijft in de katalysator, wordt de polymerisatie-activiteit gerekend op de hoeveelheid vaste katalysator verlaagd. Wanneer een slurry-polymerisatie wordt uitgevoerd onder toepassing hiervan worden de eigenschappen van de slurry verminderd. Zo-

8000856

doende verdient het de voorkeur om het vaste titaantrichloride te wassen met een koolwaterstof-oplosmiddel. Het koolwaterstof-oplosmiddel dat gebruikt wordt voor het wassen is niet kritisch zolang als het inert is ten opzichte van de katalysator. Het verdient de voorkeur om hetzelfde oplosmiddel te gebruiken dat toegepast wordt bij de polymerisatie. Het violette vaste titaantrichloride dat verkregen is door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding, kan een kleine hoeveelheid ethercomplex bevatten of de toegevoegde esterverbinding, maar het bevat nagenoeg geen aluminiumverbinding. De verhouding Al tot Ti in het vast titaantrichloride is minder dan 5 gew. %.

Het verkregen vast titaantrichloride is geschikt als katalytische component voor de polymerisatie van een α -olefine. Wanneer het vast titaantrichloride gecombineerd wordt met een organo-aluminiumverbinding om toegepast te worden voor de polymerisatie van een α -olefine, kan een α -olefinepolymeer worden verkregen met een voortreffelijke isotactische index, bij een opmerkelijk hoge polymerisatie-activiteit.

De polymerisatie van een α -olefine met dit product zal nader worden beschreven.

De organo-aluminiumverbinding die gebruikt worden als co-katalysator kunnen verbindingen zijn met formule $AlR_m^6Y_{3-m}$, waarbij,

R^6 een alkylgroep voorstelt met 1-8 koolstofatomen, m is 1-3 en Y is een halogeenatoom. Geschikte organo-aluminiumverbindingen omvatten dialkylaluminiumchloride zoals diethylaluminiumchloride, dimethylaluminiumchloride, di-n-propylaluminiumchloride en di-n-hexylaluminiumchloride. Het verdient met name de voorkeur om een verbinding te gebruiken met een formule waarbij R^6 n-propyl of n-hexyl is, Y een chlooratoom en m gelegen is tussen 1,95 en 2,10, omdat dan een α -olefine polymeer wordt verkregen met een opmerkelijk hoge isotactische index bij een hoge polymerisatie-activiteit.

Bij de polymerisatie van een α -olefine is het mogelijk om een electrondonor te gebruiken als derde katalytische component, samen met het vaste titaantrichloride en de co-katalysator. De electrondonoren kunnen trialkylfosfieten, triarylfosfieten en carbonzure esters zijn.

Bij de toegepaste hoeveelheden van de componenten bij de katalysator ligt de molaire verhouding titaantrichloride, organo-aluminiumverbinding gewoonlijk bij 1:1-100, bij voorkeur 1:2-40. Wanneer de derde katalytische component gebruikt wordt is de molaire verhouding titaantrichloride tot de derde katalytische component gewoonlijk 1:0,01-10, bij voor-

keur 1:0,05-2.

5 Geschikte α -olefinen die worden gebruikt voor de polymerisatie
omvatten propheen, buteen-1, 4-methylpenteen-1. Een homopolymerisatie van
het α -olefine, een copolymerisatie van ethleen en α -olefine of een copoly-
merisatie van twee of meer α -olefinen kan worden uitgevoerd.

10 Het verdient met name de voorkeur om een homopolymerisatie uit
te voeren van propheen, een random copolymerisatie onder toepassing van meer
dan 90 gew. % propheen of een blok-copolymerisatie onder toepassing van
meer dan 80 gew.% propheen ter verkrijging van een polymeer met een hoge
isotactische index.

15 De polymerisatie kan worden uitgevoerd in een dampfase-polymeri-
satie of in een slurry-polymerisatie in aanwezigheid van een verdunnings-
middel zoals pentaan, hexaan, heptaan of vloeibare propheen. De temperatuur
en druk van de polymerisatie zijn niet-kritisch en de temperatuur ligt
gewoonlijk bij 30-100°C, bij voorkeur 50-90°C en de druk is gewoonlijk
gelegen bij atmosferische druk tot ongeveer 100 atmosfeer. Bij de poly-
merisatie kan een bekend molecuulgewichtregelend middel worden toegepast
zoals waterstof of een gehalogeneerde koolwaterstof.

20 De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de
volgende voorbeelden en vergelijkende voorbeelden, die niet als beperkend
moeten worden opgevat.

25 In de voorbeelden en de vergelijkende voorbeelden is de kataly-
sator effectiviteit CE aangegeven als gewichtshoeveelheid (g) polypropy-
leen per 1 g Ti in de vaste titaantrihalidekatalysator. De polymerisatie-
activiteit van de katalysator, K-waarde wordt aangegeven door de gewichts-
hoeveelheid (g) polypropyleen per 1 g Ti, een uur en een propeendruk van
1 kg/cm² ($K = g \text{ -polymeer} / g \text{ Ti} \times \text{uur} \times \text{propeendruk kg/cm}^2$). Bij het bepalen
van de CE-waarde en de K-waarde wordt het Ti-gehalte gemeten door een
30 fluorescerende röntgenstraalanalyse van een samengeperst monster dat ver-
kregen is uit het verkregen polymeerpoeder (hierna aangegeven als FX-ana-
lyse). De isotactische index II werd gemeten als de gewichtsverhouding van
een residu verkregen door extraheren van het polymeer met kokende n-hep-
taan gedurende 6 uren met behulp van een verbeterd Soxhlet-apparaat (hierna
aangegeven als percentage) Een atactisch polymeer is oplosbaar in kokende
35 n-heptaan en zodoende geeft de II-waarde de gewichtsverhouding weer van het
isotactisch polymeer. De bulkdichtheid ρ_B werd gemeten volgens de
Japanse industriële standaard K-6721 als de gewichtshoeveelheid per volume-
eenheid cc, hetgeen gemeten werd door het pakken van een polymeerpoeder

8000856

in een 100 cc mes-cylinder door het poeder te laten vallen onder invloed van de zwaartekracht en het gewicht van het polymeer te meten.

Voorbeeld I

5 In een vierhalskolf van 1 l die gedroogd was en gespoeld met argon werd 200 ml tolueen, 180 mmol TiCl_4 , 90 mmol di-n-butylether gedaan en het mengsel werd geroerd bij 25°C . Vervolgens werd 100 ml van een oplossing van 90 mmol diethylaluminiummonochloride en 90 mmol di-n-butylether in tolueen toegevoegd aan het mengsel ter verkrijging van een bruine homogene oplossing. De homogene oplossing werd langzaam verwarmd. Tijdens het ver-
10 warmen werd een violet-vast titaantrichloride neergeslagen bij een temperatuur hoger dan ongeveer 50°C . Toen een kleine hoeveelheid violet-vast titaantrichloride was verkregen werd 13,5 mmol o-octylbenzooat (hierna aangegeven als OB) ($\text{OB}/\text{TiCl}_4 = 0,075$) en 3 ml tolueen toegevoegd. Het mengsel werd als katalysator-oplossingssysteem verder verwarmd tot 95°C en geroerd bij de-
15 zelfde temperatuur gedurende 90 minuten ter verkrijging van violet-vast titaantrichloride. Het werd toen afgekoeld en de violette vaste stof titaantrichloride werd afgescheiden door filtratie en 5 keren gewassen met 200 ml tolueen ter verkrijging van een slurry-violet-vast titaantrichloride. De opbrengst aan het product werd gemeten door de concentratie van
20 de slurry te meten en deze bedroeg 31,8 g. Volgens de verder uitgevoerde analyse was het vast titaantrichloride overeenkomend met formule $\text{TiCl}_3(\text{nBu}_2\text{O})_{0,124}(\text{OB})_{0,063}$. Het specifieke oppervlak van het vast titaantrichloride, gemeten volgens de BET-methode was $32 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 Hieronder wordt de polymerisatie van propheen nader aangegeven onder toepassing van de verkregen vaste titaantrichloride-katalysator.

In een autoclaaf van 2 l, voorzien van een inductie-magnetische roerder, gedroogd en gespoeld met gezuiverde stikstof, werd 2,0 mmol di-n-propylaluminiummonochloride als co-katalysator gedaan en vervolgens werd
30 waterstofgas toegevoerd ter verkrijging van een druk van $1,2 \text{ kg/cm}^2$ (gauge) en 750 g vloeibare propheen werd toegevoerd. Toen de temperatuur in de autoclaaf 65°C was, werd de slurry van het vaste titaantrichloride toegevoerd onder een druk van gezuiverde stikstof om de polymerisatie te beginnen. Na 3 uren werd het niet-gereageerde propheen gespuid en de auto-
35 klaaf werd afgekoeld ter verkrijging van 413 g wit poederig polypropyleen. Volgens de FX-analyse bedroeg het Ti-gehalte in het polymeer 20,1 dpm. Zodoende was de CE-waarde 49.750 en de K-waarde 603. Het polypropyleen had een II-waarde van 97,2% en ρ_B is $0,41 \text{ g/cc}$.

8000856-

Vergelijkend voorbeeld 1

Volgens de werkwijze die beschreven is voorbeeld I behalve dat de toevoeging van n-octylbenzooat achterwege bleef, werd violet, vast titaantrichloride verkregen en de polymerisatie van propeen werd uitgevoerd onder toepassing van het vast titaantrichloride. Het hierbij verkregen resultaat is aangegeven in tabel A.

Vergelijkend voorbeeld 2

De polymerisatie van propeen werd uitgevoerd onder toepassing van het vast titaantrichloride, verkregen in het vergelijkend voorbeeld 1 en het toevoegen van n-octylbenzooat aan het polymerisatiesysteem.

Volgens de werkwijze die aangegeven is in vergelijkend voorbeeld 1 behalve dat n-octylbenzooat werd toegevoegd bij een molaire verhouding OB/TiCl₃ van 0,063 (corresponderend met het gehalte aan OB dat resteerde op het vaste titaantrichloride in voorbeeld I), werd de polymerisatie van propeen uitgevoerd. De hierbij verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel A.

Voorbeelden II en III en vergelijkend voorbeeld 3

Volgens de werkwijze die aangegeven is in voorbeeld I behalve dat de toevoegingstijd gevarieerd werd van n-octylbenzooat werd vast titaantrichloride bereid. In de voorbeelden II en III werd n-octylbenzooat toegevoegd toen de oplossing verwarmd was tot respectievelijk 70°C of 95°C (ongeveer 20% of ongeveer 55% van het vast titaantrichloride was neergeslagen). In vergelijkend voorbeeld 3 werd n-octylbenzooat toegevoegd toen de oplossing verwarmd was tot 95°C gedurende 90 minuten (100% van het vaste titaantrichloride was neergeslagen).

Onder toepassing van de werkwijze die aangegeven is in voorbeeld I, behalve dat violet, vast titaantrichloride werd gebruikt werd de polymerisatie van propeen uitgevoerd. De hierbij verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel A.

Voorbeelden IV en V

Volgens de werkwijze die aangegeven is in voorbeeld III, behalve dat de hoeveelheid n-octylbenzooat werd gevarieerd, werd vast titaantrichloride verkregen. In de voorbeelden IV en V bedroeg de hoeveelheid n-octylbenzooat respectievelijk 18 mmol en 9 mmol.

Door het volgen van de werkwijze die aangegeven is in voorbeeld I, behalve dat vast titaantrichloride werd gebruikt werd de polymerisatie van propeen uitgevoerd. De verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel A.

8000856

TABEL A

Voorbeeld	CE (g-PP/g-Ti)	K (CE/HR · P _{PPY})	II (%)	ρ _B (g/cc)
I	49.750	603	97,2	0,41
II	51.150	620	97,0	0,40
III	50.160	608	97,0	0,41
IV	48.260	585	97,3	0,42
V	51.480	624	96,8	0,40
vv*1	46.370	562	95,4	0,38
vv*2	44.260	536	96,6	0,40
vv*3	44.800	543	96,7	0,40

*vv = vergelijkend voorbeeld

Voorbeeld VI-X, vergelijkend voorbeelden 4-6

Door het uitvoeren van de werkwijze die aangegeven is in voorbeeld I, behalve dat de ester gebruikt werd die vermeld is in tabel B in plaats van n-octylbenzooat werd vast titaantrichloride bereid.

Volgens de werkwijze die aangegeven is in voorbeeld I, behalve dat het verkregen vast titaantrichloride werd toegepast werd de polymerisatie van propaan uitgevoerd. De hierbij verkregen resultaten zijn samengevat in tabel B.

TABEL B

voor- beeld	ester	CE (g-PP/g-Ti)	K (CE/HR · P _{PPY})	II (%)	ρ _B (g/cc)
VI	n-butylstearaat	49.170	596	97,3	0,43
VII	n-butyloleaat	50.080	607	96,9	0,40
VIII	n-decylcapriaat	48.180	584	96,7	0,40
IX	n-butylcapriaat	48.840	592	96,8	0,40
X	n-butylcaprylaat	48.350	586	97,0	0,41
vv*4	methylbenzooat	42.980	521	97,3	0,40
vv*5	ethylbenzooat	42.400	514	97,4	0,40
vv*6	n-butylacetaat	38.610	468	95,9	0,39

*vv = vergelijkend voorbeeld

8000856

CONCLUSIES:

1. Werkwijze voor het bereiden van vast titaantrichloride door het neer te slaan bij een temperatuur lager dan 150°C uit een vloeibaar titaantrichloridecomplex verkregen in aanwezigheid van een ether, met het kenmerk, dat het neerslaan van het fijne vaste titaantrichloride uit het vloeibaar titaantrichloridecomplex wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een ester met formule $R^1-C(=O)-O-R^2$, waarbij R^1 en R^2 respectievelijk een koolwaterstofeenheid voorstellen en het totaal aantal koolstofatomen van R^1 en R^2 10 of meer is.
2. Werkwijze volgens conclusie 1., met het kenmerk, dat de ester met de boven vermelde formule overeenkomt en het totaal aantal koolstofatomen van R^1 en R^2 12 of meer is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat de ester gekozen wordt uit een groep bestaande uit aromatische carbonzuren esters zoals butylbenzoesaat, amylbenzoesaat, hexylbenzoesaat, octylbenzoesaat, decylbenzoesaat, fenylbenzoesaat, hexyltoluylaat, octyltoluylaat, decyltoluylaat, fenyltoluylaat, butylethylbenzoesaat, amylethylbenzoesaat, hexylethylbenzoesaat, octylethylbenzoesaat, decylethylbenzoesaat, fenylethylbenzoesaat, butyltrimethylbenzoesaat, amyltrimethylbenzoesaat, hexyltrimethylbenzoesaat, octyltrimethylbenzoesaat, decyltrimethylbenzoesaat, fenyltrimethylbenzoesaat, propylpropylbenzoesaat, butylpropylbenzoesaat, amylpropylbenzoesaat, hexylpropylbenzoesaat, octylpropylbenzoesaat, decylpropylbenzoesaat, en fenylpropylbenzoesaat, verzadigde alifatische carbonzuren esters zoals octylbutyraat, decylbutyraat, hexylvalerianaat, octylvalerianaat, decylvalerianaat, fenylvalerianaat, amylcaproaat, hexylcaproaat, octylcaproaat, decylcaproaat, fenylcaproaat, propylcaprylaat, butylcaprylaat, amylcaprylaat, hexylcaprylaat, octylcaprylaat, fenylcaprylaat, propylcapraat, butylcapraat, amylcapraat, hexylcapraat, octylcapraat, decylcapraat, fenylcapraat, propyllauraat, butyllauraat, amyllauraat, hexyllauraat, octyllauraat, fenyllauraat, propylpalmitaat, butylpalmitaat, hexylpalmitaat, octylpalmitaat, fenylpalmitaat, ethylstearaat, propylstearaat, butylstearaat, hexylstearaat, octylstearaat en fenylstearaat, onverzadigde alifatische carbonzuren esters zoals octylcrotonaat, octylmethacrylaat, ethyloleaat, butyloleaat, hexyloleaat, octyloleaat, en fenyloleaat,
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de ester wordt toegevoegd voordat een aanzienlijke hoeveelheid vast titaantrichloride wordt neergeslagen uit het vloeibare titaantrichloridecomplex.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vloeibare

8000856

bare titaantrichloridecomplex wordt bereid onder toepassing van titaan-tetrachloride, een ether en een organo-aluminiumverbinding, al of niet onder toepassing van een ander inert oplosmiddel.

- 5 6. Werkwijze voor het bereiden van vast titaantrichloride volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vaste titaantrichloridecomplex wordt bereid in aanwezigheid van een ether met formule R^3-O-R^4 , waarbij R^3 en R^4 een gelijke of verschillende koolwaterstofrest zijn.

10

Eindhoven, 8 februari 1980

8000856