



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **173656**

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> C 08 F 4/658, 10/02

## Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	903292	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	24.07.90	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	24.07.90	(30) Prioritet	28.07.89, FI, 893621
(41) Alm. tilgj.	29.01.91		
(44) Utlegningsdato	04.10.93		

(71) Patentsøker	Neste OY, Espoo, FI
(72) Oppfinner	Pekka Sormunen, Porvoo, FI Jukka Koskinen, Espoo, FI Päivi Waldvogel, Porvoo, FI
(74) Fullmektig	Kari O. Hanssen, Bryns Patentkontor AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse** **Frengangsmåte for fremstilling av katalysatorkomponenter for polymerisasjon av etylen med en relativt trang molekylvektfordeling, og anvendelse av komponentene**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Det er beskrevet en frengangsmåte for fremstilling av en understøttet prokatalysator for anvendelse av polymerisasjon av olefiner, hvori partikler dannes fra magnesiumhalogenid og alkohol, partiklene omsettes med en organometallisk forbindelse av et hvilket som helst av metallene fra gruppene I til III, det derved oppnådde partikkelformige produktet aktiveres ved hjelp av en titan(IV)forbindelse, og eventuelt utføres en prepolymerisasjon for de aktiverte partiklene. Et problem ved denne typen frengangsmåte er hvordan man danner partiklene fra magnesiumdihalogenid og alkohol som har en fordelaktig struktur for polymerisasjonen av etylen, og spesielt etylen med en trang molekylvektfordeling. Problemet er her løst ved at partiklene dannes ved spray-krystallisasjon av en blanding av magnesiumdihalogenid og alkohol til komplekspartikler av magnesiumdihalogenid og alkohol og at titan(IV)oksyhalogenid anvendes som titanforbindelse. De katalytiske egenskapene av de derved oppnådde partiklene forbedres, spesielt etter prepolymerisasjon utført ved hjelp av etylen, hvilket fører til polymerisasjon til en mer aktiv, meget hydrogen- og konomersensibel prokatalysator som har en forbedret molekylvektselektivitet.

Videre er den spesifikke anvendelsen av prokatalysatoren fremstilt ved en slik frengangsmåte for polymerisasjonen av  $\alpha$ -olefiner beskrevet. Med en prokatalysator forstås i denne sammenheng katalysatorkomponenten av Ziegler-Natta-katalysatoren som er basert på overgangsmetallet og som før polymerisasjonen kombineres med den organometalliske forbindelsen av aluminium eller et annet metall som virker som en kokatalysator.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av en understøttet prokatalysator ment for polymerisasjonen av etylen, hvori partikler er dannet av magnesiumhalogenid og alkohol, partiklene omsettes med en organometallisk forbindelse av et hvilket som helst av metallene fra gruppene I til III, det derved oppnådde partikkelformede produktet aktiveres ved hjelp av en titanforbindelse, og eventuelt utføres en prepolymerisasjon for de aktiverte partiklene. Oppfinnelsen vedrører også den spesifikke anvendelsen av prokatalysatoren fremstilt ved en slik fremgangsmåte for polymerisasjonen av  $\alpha$ -olefiner. Med en prokatalysator menes i denne sammenheng katalysatorkomponenten av en Ziegler-Natta-katalysator som er basert på et overgangsmetall og som før polymerisasjonen kombineres med en organometallisk forbindelse av aluminium eller et annet metall som virker som en kokatalysator.

Anvendelsen av Ziegler-Natta-katalysatorer for polymerisasjonen av etylen er tidligere kjent. Slike katalysatorer innbefatter i dag typisk en magnesium- eller silisiumoksydbasert bærer, som er behandlet med en titanhalogenidforbindelse og i noen tilfeller også med en elektrondonorforbindelse. Når det benyttes Mg-baserte bærere, bør bæreren være aktivert i en egnet krystallform for å tilveiebringe en god katalysator. Dette kan utføres ved å la bæreren,  $MgCl_2$ , krystallisere som et kompleks av et av dens krystallopløsningsmidler. Et slikt krystallopløsningsmiddel er tørr, absolutt etanol, hvorved krystallkompleksene  $MgCl_2 \cdot aEtOH$ ,  $a=1-6$ , kan fremstilles. Ved å la denne typen krystallinsk kompleks reagere med en organisk forbindelse av et metall fra en hvilken som helst av gruppene I til III, såsom en aluminiumalkylforbindelse  $AlR_3$ , kan krystallopløsningsmidler fjernes kvantitativt slik at det kan oppnås en aktivert bærer  $MgCl_2$  som har et meget stort overflateareal og en meget amorf krystallform.

Aluminiumbehandlingen utføres ved  $-10$  til  $+30^{\circ}\text{C}$ , og den varer 30 til 180 minutter. Aluminium/etanol-forholdet er 0,5 til 2, fortrinnsvis 1.

5 Denne typen behandling med en alkohol og en organometallisk forbindelse er presentert f.eks. i US-patent nr. 4 071 674, hvor prokatalysatoren ble fremstilt ved å bringe titan- eller vanadiumforbindelsen til å reagere med et reaksjonsprodukt som var dannet ved reaksjon av addisjonsproduktet av  
10 magnesiumdihalogenid og alkohol med en organometallisk forbindelse av et metall fra en hvilken som helst av gruppene I til III. Fremstillingen av prokatalysatoren finner sted ved dråpevis tilsetning av alkohol i en suspensjon av magnesiumdihalogenid, hvoretter den organometalliske forbindelsen  
15 tilsettes dråpevis til reaksjonsblandingen. Etter omrøring aktiveres den preaktiverte bæreren ved tilsetning av titantetraklorid til reaksjonsblandingen. Tilsetningstrinnene ved en slik fremgangsmåte er primitive og tillater ikke kontroll av morfologien på ønsket måte.

20 En tilsvarende aluminiumalkylbehandling er også beskrevet i patentpublikasjon J KTK 59-215301. I denne publikasjonen ble det tilsvarende bærerkomplekset (10 g  $\text{MgCl}_2$  og 24,2 g  $\text{EtOH}$ ) fremstilt ved emulsjonsteknikk. Bærersmelten ble dispergert i  
25 n-dekan som sfæroidale smeltepartikler. Deretter ble bærerpartiklene i emulsjonen sjokkstørknet ved overføring av emulsjonen til kaldt hydrokarbonmedium. En ulempe ved denne fremgangsmåten er blant annet at ved fremstillingen av bærerkomponentene kreves faktorer som ikke er av fordel ved  
30 senere trinn av fremstillingen av katalysatoren og dette forutsetter tilstedeværelse av raffinerings- og resirkulasjonsutstyr.

35 Videre er en fordel ved anvendelse av et krystallopløsningsmiddel at det muliggjør kontroll av morfologien av bæreren. Ifølge NO-patent 168827 (Neste Oy) kan det ovenfor nevnte bærerkomplekset smeltes til en klar væske. Ved å føre en slik

væske gjennom en spraydyse inn i et spraykammer avkjølt ved hjelp av kald nitrogengass, krystalliserer den til små partikler som har et sfærisk bærerkompleks, som er meget flytende og løse. Videre krystalliserer bærerkomplekset uten fordampning av krystallopløsningsmidlet. Herved oppnås en perlemorsaktig, ikke-porøs overflate som er spesielt foretrukket for fremstillingen av en aktiv katalysator.

Når en slik aktivert bærer føres i kontakt med metanforbindelser, dannes katalytisk aktive komplekser mellom  $MgCl_2$  og titanforbindelsen på overflaten av bæreren.

De ovenfor nevnte katalysatorene ifølge kjent teknikk er på tross av deres ulemper vanlig anvendte polymerisasjonskatalysatorer for olefiner. Det er nå observert at når det anvendes alkoksykloridforbindelser av titan og fortrinnsvis et prepolymerisasjonstrinn utføres ved hjelp av etylen, kan enda høyere aktiviteter oppnås enn med titantetraklorid. Videre oppnås en god hydrogensensibilitet og fremfor alt en god monomersensibilitet. Herved forbedres anvendeligheten av katalysatoren, spesielt for flertrinnspolymerisasjoner.

Ziegler-Natta-katalysatorer er modifisert i andre forbindelser ved å anvende titanalkoksyhalogenidforbindelser som titanforbindelsen idet man har forsøkt å påvirke katalysatorens egenskaper ved hjelp av disse forbindelsene. Følgelig er eksempler kjente innen patentlitteraturen på anvendelse av titan(IV)alkoksyhalogenidforbindelser av formen  $Ti(OR)_xCl_{4-x}$ .

$Et_2AlCl$  sammen med  $Ti(OR)_nCl_4$  gir polyetylen (Polimery, Warsaw, 29 (10-11-12) 411-414, 1984).

Taktisk polypropylen med en lav molekylvekt er fremstilt ved å anvende  $EtOTiCl_3$  som katalysator og  $Et_2AlCl$  som kokatalysator (DE-A-1 946 672).

Ved å anvende  $MgCl_2$ -etylenbenzoat som bærer, har propylen blitt polymerisert med  $Ti(OR)_nCl_{4-n}$ -forbindelser; det beste resultatet er oppnådd med n-heksyloksytitantriklorid (Gaofenzi Tongxun, (1) 38-42).

5

I publikasjonen Braz. Pedido PI BR 79/7531 (24. juni 1980) ble 10 g  $MgCl_2$  suspendert med 200 ml heptan og 620 mg  $Cl_3TiOEt$  ble tilsatt til blandingen. Dette ble deretter behandlet med 1 ml  $TiCl_4$ . Polymerisasjonen av etylen ved å anvende TEA som en kokatalysator ga 2840 g polyetylen/g katalysator-time-atmosfære av etylen som polymerisasjonsaktivitet. Bemerkelsesverdig i dette eksemplet er at syntesen innbefatter etterbehandling med  $TiCl_4$ , hvorav det finnes en større mengde enn  $Ti(OEt)Cl_3$ . Videre er morfologien av bæreren ikke kontrollert.

10

15

GB 1 546 912 beskriver et katalysatorsystem hvori  $MgCl_2$  og titantrikloridmetoksyd nedmales sammen hvorved et titaninnhold på 5,3% ble oppnådd for katalysatoren. Dette ble benyttet som polymerisasjonskatalysator for etylen sammen med reaksjonsproduktet av trietylenaluminium og BHT (2,6-ditert.-butylparakresolin).

20

US-patent nr. 4 721 763 beskriver et katalysatorsystem hvori Mg-alkylforbindelsen behandles med dietylaluminiumklorid og t-butylklorid i en eteropløsning, hvorefter di-n-propoksyttitandikloridet omsettes på dette bunnfallet, hvorefter katalysatorsystemet fremdeles prepolymeriseres i to trinn før gassfasepolymerisasjonen. Både fremstillingstrinnet for bæreren og prepolymerisasjonstrinnet for prokatalysatoren er arbeidskrevende og garanterer ikke en egnet katalysator-morfologi.

25

30

Ulempen ved de ovenfor nevnte publikasjonene, hvori titan(IV)alkoksyhalogenidforbindelser er anvendt, er at intet krystallopløsningsmiddel eller organometallisk forbindelse som forbedrer morfologien har vært anvendt og heller ikke en

35

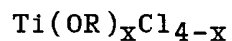
morfologisk foretrukket størkningsteknikk, såsom emulsjons- eller spray-krystallisasjon.

Et formål ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en ny Ziegler-Natta-katalysator og en fremgangsmåte for fremstilling av denne ved hjelp av hvilken store mengder polyetylen og spesielt polyetylen med en trang molekylvektfordeling, kan fremstilles. Oppfinnelsen er hovedsakelig kjennetegnet ved trekkene angitt i den karakteriserende delen av det selvstendige patentkravet.

Følgelig er det funnet at en egnet prokatalysator kan tilveiebringes ved en fremgangsmåte hvori

- a) partikler dannes av magnesiumdihalogenid og alkohol,
- b) partiklene omsettes med en organometallisk forbindelse av et metall fra en hvilken som helst av gruppene I til III,
- c) det partikkelformige produktet oppnådd fra trinn b) aktiveres ved hjelp av en spesifikk titanforbindelse, og
- d) eventuelt utføres en prepolymerisasjon for de aktiverte partiklene.

I fremgangsmåten a) dannes bærerpartikler ved spray-krystallisering av en blanding av magnesiumdihalogenid og alkohol til krystallinske komplekspartikler av magnesiumdihalogenid og alkohol, for hvilke trinnene b), c) og d) av fremgangsmåten deretter utføres og at titan(IV)alkoksyhalogenidforbindelser ifølge formelen



hvori  $x = 1, 2$  eller  $3$  og R er en hydrokarbongruppe inneholdende 1 til 8 karbonatomer, benyttes som den spesifikke titanforbindelsen. Fremgangsmåten er basert på den ideen at et addisjonsprodukt dannet ved hjelp av magnesiumdihalogenid og alkohol må inneholde et stort antall hydroksylgrupper for at dets preaktivering ifølge trinn b) skal lykkes. En tilstrekkelig stor hydroksylmengde og en tilfredsstillende

morfologi kan tilveiebringes bare ved spray-krystallisasjon. Videre er det funnet at titan(IV)alkoksyhalogenid er bedre egnet enn andre titan(IV)forbindelser for fremstillingen av polyetylen og spesielt av polyetylen med en trang molekylvektsfordeling.

Resultatet av den trange molekylvektsfordelingen for polyetylen fremstilt ved hjelp av en prokatalysator er videre at prokatalysatoren ifølge oppfinnelsen er spesielt velegnet for flertrinns, fortrinnsvis to-trinns polymerisasjon av etylen med en spesifikk vektfordeling, hvorved det i de forskjellige trinnene anvendes forskjellige konsentrasjoner av hydrogen som regulerer molekylvekten.

Ifølge foreliggende oppfinnelse skal magnesiumdihalogenid-bæreren først aktiveres til en egnet krystallform ved å la den danne kompleks med krystallopløsningsmidlet. Dette finner sted ved å danne partiklene ved spray-krystallisering av en blanding av magnesiumdihalogenid og alkohol til krystallinske komplekspartikler av magnesiumdihalogenid og alkohol. Spray-krystallisasjonen utføres fortrinnsvis ved oppvarming av magnesiumdihalogenidet oppløseliggjort med alkohol til en homogen væske og deretter spraying av væsken ved hjelp av varm spraygass inn i et avkjølt spraykammer, hvori bærerkomplekspartiklene av magnesiumdihalogenid og alkohol dannes uten betydelig fordampning av alkoholen. Spray-krystallisasjonen utføres ved å anvende gasser, såsom tørr nitrogen, som er inerte med hensyn på reaksjonskomponentene.

Magnesiumdihalogenidet skal være vannfritt og tørt. Det mest foretrukne magnesiumdihalogenidet er magnesiumdiklorid. Alkoholer er funnet å være foretrukne krystallopløsningsmidler, tørr (vannfri) absolutt etanol er det mest foretrukne. Etanol danner et krystallinsk kompleks  $MgCl_2 \cdot aEtOH$ , hvori  $a$  er 1-6, fortrinnsvis 2-6, og mest foretrukket 3, med magnesiumdiklorid. Deretter smeltes bærerkomplekset og

sprayeres inn i kald inert gass, hvorved det krystalliserer uten fordampning av krystallopløsningsmidlet. Følgelig finner denne spray-krystalliseringen av bæreren sted ved i det vesentlige samme fremgangsmåte som den som er angitt i søkerens NO-patent 168827.

Ved spray-krystallisering finner injeksjon av smeltekomplekset sted i avkjølt gass, slik at vesentlig overføring av stoff, dvs. fordampning, ikke finner sted i prosessen og den størknende smelten krystalliserer i spraying til den opprinnelige konsistensen.

I det følgende trinnet omsettes det spray-krystalliserte komplekset av magnesiumdihalogenidet og alkohol i form av partikler med en organometallisk forbindelse av et metall fra en hvilken som helst av gruppene I til III i den periodiske tabellen over elementene. En organometallisk forbindelse er f.eks. forbindelsen med formelen  $RM$ , hvori  $R$  er en alkyl- eller en arylgruppe og  $M$  er litium, natrium eller kalium, en forbindelse med formelen  $R_2M'$ , hvori  $R$  er den samme som ovenfor og  $M'$  er sink eller kadmium, en forbindelse ifølge formelen  $R_{2-1}MgX_1$ , hvori  $R$  er den samme som ovenfor,  $X$  er et halogenatom og  $1$  er  $0$  eller  $1$ , en forbindelse med formelen  $MA_4$ , hvori  $R$  og  $M$  er som ovenfor, forbindelser ifølge formelen  $R'_{3-m}AlX_m$ , hvori  $R'$  er et hydrogenatom, en alkylgruppe eller en arylgruppe,  $X$  er den samme som ovenfor og  $m$  er  $0$  eller et positivt tall lavere enn  $3$ , forbindelser med formelen  $R'_{3-n}Al(O)_n$ , hvori  $R'$  og  $R$  er de samme som tidligere og  $n$  er et positivt tall større enn  $0$ , men mindre enn  $3$ , eller forbindelsene med formelen  $RA_1(OR)X$ , hvori  $R$  og  $X$  også er som definert ovenfor.  $R$  og  $R'$  er fortrinnsvis alkylgrupper inneholdende  $1-12$  karbonatomer, fenylogrupper eller benzylgrupper og  $X$  er klor eller brom, fortrinnsvis klor. Mest foretrukket er organoaluminiumforbindelsene som har formelen  $R'_{3-m}AlX_3$ , f.eks.  $(C_2H_5)_3Al$ .



Behandlingen med organometallisk forbindelse finner sted enkelt ved å bringe katalysator-komplekspartiklene fremstilt ved spray-krystallisasjon i kontakt med en organometallisk forbindelse, såsom en aluminiumalkyl. Behandlingen utføres fortrinnsvis ved en temperatur på  $-10$  til  $+30^{\circ}\text{C}$ , og tar fortrinnsvis fra 30 til 180 minutter. For å fremme reaksjonen kan ytterligere oppvarming anvendes. Aluminium/etanol-forholdet er fortrinnsvis 0,5 til 2, mest foretrukket ca. 1. Behandlingen fører til en i det vesentlige kvantitativ fjernelse av krystallopløsningsmidlet, dvs. alkoholen, og resultatet er en preaktivert amorf bærer med et meget stort overflateareal.

Den virkelige aktiveringen av de foroppvarmede kompleks-partiklene finner sted ved hjelp av en titan(IV)forbindelse. Den preaktiverede bæreren bringes i kontakt med nevnte titan(IV)forbindelse, hvorved katalytisk aktive komplekser dannes mellom magnesiumdihalogenidet, såsom magnesiumdiklorid, og titan(IV)alkoksyhalogenidet.

Titanforbindelsene er titan(IV)alkoksyhalogenidforbindelser, spesielt forbindelser fra formen (I)  $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ , hvorved  $x = 1, 2$  eller  $3$ , og R er en alkylgruppe inneholdende 1 til 8 karbonatomer.

Spesielt foretrukne er  $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OPr-}i)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OBu-n})\text{Cl}_3$  og  $\text{Ti}(\text{OPr-}i)_2\text{Cl}_2$ . En forskjell med hensyn til anvendelsen av  $\text{TiCl}_4$  er selektiviteten av disse kloralkoksyforbindelsene: de er ikke, som  $\text{TiCl}_4$ , aktive alene med hensyn på andre monomerer, som for homopolymerisasjon av f.eks. propylen. For homo- eller kopolymerisasjon av etylen er de på den annen side enda bedre enn  $\text{TiCl}_4$ . Aktiveringen, dvs. titan-behandlingen, utføres ved  $30$  til  $110^{\circ}\text{C}$  og varer 30 til 180 minutter.

Resultatet er en meget anvendelig prokatalysator når det gjelder morfologi og kjemisk struktur, som er egnet for

polymerisasjon av etylen og spesielt for fremstilling av polyetylen med en trang molekylvektsfordeling.

5 Foreliggende oppfinnelse omfatter følgelig også anvendelse av prokatalysatoren fremstilt som angitt ovenfor for polymerisasjon eller kopolymerisasjon av etylen med en trang molekylvektsfordeling.

10 Alternativt kan prokatalysatoren forbedres ytterligere ved prepolymerisasjon av en eller flere egnede  $\alpha$ -olefiner på dens overflate. Herved oppnås, blant annet, fordelene at starten av polymerisasjonen er bedre kontrollert og at den mekaniske holdbarheten av katalysatorpartiklene forbedres, hvorved tilførselsevnen i polymerisasjonsprosessen forbedres.

15 Det er foretrukket å utføre prepolymerisasjonen direkte i fremstillingstrinnet av katalysatoren, hvorved ekstra overførings- og behandlingstrinn, som kan svekke kapasiteten av katalysatoren, unngås. Den mest foretrukne monomeren er etylen.

20 Før prepolymerisasjon behandles prokatalysatoren fortrinnsvis med en organometallisk kokatalysator. Foretrukne kokatalysatorer er av formen  $R_mAlX_{3-m}$ , hvori R er en alkyl-, sykloalkyl- eller arylgruppe inneholdende 1 til 10 karbonatomer, X er et halogenatom, f.eks. klor eller brom, og m er 0, 1, 2 eller 3. Videre kommer forbindelser med formelen  $Al_2R_3X_3$  på tale, hvori R er som ovenfor. Trimetylaluminium, trietylaluminium, tri-isopropylaluminium, tri-isobutylaluminium, trioktylaluminium, dietylaluminiumklorid, di-isopropylaluminiumklorid, di-isobutylaluminiumklorid, dioktylaluminiumklorid, alkylaluminiumseskvihalogenider, osv., kan nevnes som egnede aluminiumforbindelser.

35 Prepolymerisasjonen utføres som en hvilken som helst prepolymerisasjon av Ziegler-Natta-katalysatorpartikler kjent innen feltet, f.eks. ved å boble etylen inn i katalysator-

reaktoren. Et foretrukket aluminium/titan-forhold er her 1 til 50, mer foretrukket 1 til 10, og aluminium/donor-forholdet er fortrinnsvis 1 til 10, mer foretrukket 1 til 5. Monomer/titanforholdet er 10 til 200, fortrinnsvis 10 til 40. Polymerisasjonen utføres ved normalt trykk, temperaturen er 10 til 30°C og den varer 15 til 120 minutter, fortrinnsvis 15 til 30 minutter. Blant annet oppnås følgende fordeler ved prepolymerisasjonen: starten av polymerisasjonen er mer kontrollert og den mekaniske stabiliteten av katalysatorpartiklene forbedres, hvorved tilførselsevnen av katalysatoren i polymerisasjonsprosessen forbedres. Videre kan aktiviteten av katalysatoren (angitt pr. g titan) økes 2 til 3 ganger når det prepolymeriseres med etylen.

Oppfinnelsen skal illustreres ved hjelp av de følgende eksemplene.

#### Fremstilling av en bærer.

En spray-krystallisert, sfærodial  $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ -bærer ble fremstilt i overensstemmelse med NO-patent 168827 (Neste Oy) som følger:

Inn i en nitrogenbehandlet autoklav på 110 l ble det dosert 35 kg tørr  $MgCl_2$  og 65 l tørr etanol. Denne reaksjonsblandingen ble smeltet ved 110°C under risting ved avslutningen. Etter en risting på 2 timer ble en klar homogenisert blanding tilført ved en hastighet på 10 kg/time inn i et avkjølt spraykammer, hvori det ble innført nitrogen av temperatur -20°C som et avkjølingsmedium. Dysetypen var en 9 mm gass-væske-fluidiseringsdyse, hvori tilførselsåpningen for smelten var 1,0 mm i diameter og sprayvinkelen 60°. Tørt nitrogen av temperatur +130°C ble benyttet som spraygass ved tilførselshastighet på 40 kg/time.

Produktet var fritt flytbart og av sfæroidal form og det unnslopp ved en temperatur på ca. 0°C.

Eksempel 1

## A. Preaktivering av bæreren.

5 g av det ovenfor nevnte bærerkomplekset  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (65 mmol EtOH) ble veid inn i en 250 ml reaktor utstyrt med en blander, en tilbakeløpskjøler, et termometer og en nitrogenfelle. 30 ml pentan tørket på molekylarsikter ble tilsatt. Blandingen ble avkjølt til  $-10^\circ\text{C}$  og til reaktoren ble det fra en dråpetrakt dråpevis tilsatt 10 vekt-% trietylaluminiumoppløsning, 114 ml (80 mmol) TEA som hadde pentan som oppløsningsmiddel.

Temperaturen ble hevet til kokepunktet for pentan,  $+36^\circ\text{C}$ , og ble holdt ved dette i en time.

Den aktiverte bæreren ble vasket 5 ganger med 30 ml pentan ved romtemperatur og ble etterlatt i den endelige vaskeoppløsningen.

## B. Aktivering av bæreren med titan(IV)forbindelse.

Til bæreroppløsningen ble det tilsatt 0,5 g  $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$  oppløst i 50 ml heptan. Blandingen ble ristet i 4 timer ved  $40^\circ\text{C}$  og vasket 3 ganger med 200 ml heptan og en gang med pentan.

4,6 g katalysatorkomponent ble oppnådd, den hadde følgende sammensetning: Mg 14,9%, Ti 5,1% og Cl 56,6%.

Eksempel 2 (Prepolymerisasjon)

500 mg av katalysatorkomponent 1B ble veid inn i en flaske med kork, pentan og 4,3 ml av en 10 vekt-% TEA-oppløsning i pentan ( $\text{Al}/\text{Ti} = 5$ ) ble tilsatt. Risting ble foretatt i 10 minutter. Deretter ble etylen ført ved normaltrykk ved bobling gjennom oppløsningen i ca. 3 minutter ved romtemperatur. Blandingen ble vasket to ganger med pentan og tørket med nitrogen. Utbyttet var 850 mg. Titaninnholdet av katalysatoren var 2,6%.

Eksempel 3

5 g sprayet bærer behandlet med aluminiumalkyl ble utfelt i 40 ml heptan og 1 g  $TiCl_3$  (OBu-n) ble tilsatt, blandingen ble omrørt ved  $45^\circ C$  i 3 timer og vasket med heptan. Katalysator-

5 komponenten 3 ble tørket med nitrogen, utbyttet var 4,5 g. 3 inneholder Mg 13,0%, Ti 3,4% o Cl 38,3%.

Eksempel 4 (Prepolymerisasjon)

500 mg katalysator-komponent 3 ble utfelt i 100 ml pentan, hvor til 2,9 ml 10% TEA (Al/Ti = 5) ble tilsatt, omrøring fant sted ved romtemperatur i 10 minutter. Deretter ble etylen boblet inn i oppløsningen i 2 minutter. På denne måten ble det oppnådd 950 mg katalysator-komponent 4 med et titaninnhold på 1,6%.

Eksempel 5

Som eksempel 3, men istedenfor  $Ti(OBu-n)Cl_3$  ble  $Ti(OPr-i)Cl_3$  anvendt. På denne måten ble det oppnådd 4,5 g katalysator-komponent 5 med et titaninnhold på 7,1%.

Eksempel 6

Som i eksempel 1, men istedenfor  $Ti(OEt)Cl_3$  ble det anvendt  $Ti(OPr-i)_2Cl_2$ .

4,5 g av katalysator-komponent 6 ble oppnådd; Ti 4,0%, Mg 17,0% og Cl 48,5%.

Eksempel 7 (Prepolymerisasjon)

Katalysator-komponent 6 ble prepolymerisert ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 2, utbyttet var 900 mg og titaninnholdet 1,7%.

Polymerisasjonsfremgangsmåte

## 1. Forsøkspolymerisasjon av etylen

Til en 3 l reaktor ble det tilsatt 2 l pentan rensset med aktivt aluminiumoksyd og molekyllarsikter. 20 til 100 mg katalysator ble tilført fra en tilførselsampulle oppløst i

en liten mengde pentan, og temperaturen ble hevet til 80°C. Som kokatalysator ble det anvendt 5 ml trietylaluminium som en 10 vekt-% oppløsning.

5 Hydrogen ble satt under et trykk på 5 bar i en beholder på 0,5 l, fra denne ble det ført sammen med aluminiumalkyl og etylen til reaktoren. Det samlede trykket ble øket ved hjelp av etylen til 15 bar, temperaturen ble hevet til 90°C, og polymerisasjonen ble fortsatt i 60 til 90 minutter. Under  
10 polymerisasjonen ble etylengass tilsatt for å holde trykket konstant.

#### 2-trinns polymerisasjon

2-trinns polymerisasjon: 1. trinn: hydrogen ble tilsatt ved  
15 en temperatur på 24°C direkte til reaktoren, hvorved trykket steg til 8,2 bar. Temperaturen ble hevet til 80°C, hvorved trykket var 12,3 bar. Polymerisasjonen ble startet ved tilsetning av etylen og temperaturen ble hevet til 90°C; det samlede trykket var 15,3 bar. Polymerisasjonen ble fortsatt i  
20 45 minutter, avkjøling til 22°C, reaktoren ble trykkavlastet og vasket med nitrogen. Trinn 2 ble startet ved å øke temperaturen til 50°C, hvorved trykket i reaktoren var 1,6 bar, og etylen ble tilsatt slik at det samlede trykket var 5,8 bar. Polymerisasjonen ble fortsatt i 12 minutter. GPC-analysen av polymeren oppnådd ga Mw 420 000 som molekylvekten  
25 og D=68 som polydispersiteten.

Polymerisasjonsresultater

Eksempel	CAT mg	PE g	ACT		MI c)	MI d)	MFR e)	
			a)	b)				
5	1	30	751	16 698	491 000	37,3	1,28	29,1
	2	24	598	24 917	958 000	40,9	1,38	29,6
	2 f)	20	353	17 650	679 000	80,5	2,79	28,8
	2 g)	102	164	h)	h)	4,45	0,03	130
	3	33	536	16 242	478 000	55,0	1,98	27,8
10	4	24	332	13 833	865 000	15,8	0,53	29,7
	5	30	146	4 867	304 000	5,2	0,22	23,8
	6	30	454	15 133	378 000	41,9	1,59	26,4
	7	27	484	17 926	1054 000	16,0	0,51	31,2

- 15 a) p PE/g kat.h  
 b) g PE/g Ti.h  
 c) Smelteindeks, ASTM 1238, betingelse 190°C/2,16 kg  
 d) Smelteindeks, ASTM 1238, betingelse 190°C/2,16 kg  
 e) Smeltestrømforshold for c) og d).  
 20 f) Kopolymerisasjon med 300 ml 4-metyl-1-penten, tetthet av polymeren var 0,940 (ASTM 1505).  
 g) 2-trinns polymerisasjon.  
 h) Aktivitet ikke beregnet, idet betingelsene ikke er sammenlignbare med de for 1-trinns polymerisasjon.

25 Følgende fordeler oppnås ved oppfinnelsen:  
 En enkel, støkiometrisk fremgangsmåte for fremstilling, en meget høy polymerisasjonsaktivitet for etylenene, en god komonomersensibilitet, egnet også for 2-trinns polymerisasjon, en trang molekylvektfordeling for polyetylenproduktet,  
 30 en god morfologi på grunn av spray-krystalliseringen, aktiviteten av katalysatoren og den mekaniske stabiliteten forbedret på grunn av prepolymerisasjonen.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av en understøttet prokatalysator for anvendelse ved polymerisasjon av etylen, hvori

- a) partikler dannes av magnesiumdihalogenid og alkohol,
- b) partiklene omsettes med en organometallisk forbindelse av et metall fra en hvilken som helst av gruppene I til III,
- c) det partikkelformige produktet oppnådd fra trinn b) aktiveres ved hjelp av en titanforbindelse, og eventuelt av en elektrondonor, og
- d) eventuelt utføres en prepolymerisasjon for de aktiverte partiklene,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t partiklene i trinn a) dannes ved spray-krystallisering av en blanding av magnesiumdihalogenid og alkohol til krystallinske komplekspartikler av magnesiumdihalogenid og alkohol, og aktiveringstrinnet c) utføres ved hjelp av en titan(IV)alkoksyhalogenidforbindelse med formelen



hvori  $x = 1, 2$  eller  $3$  og  $R$  er en hydrokarbongruppe inneholdende 1 til 8 karbonatomer.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t titan(IV)alkoksyhalogenidforbindelsen er  $\text{Ti(OEt)Cl}_3$ ,  $\text{Ti(OPr-i)Cl}_3$ ,  $\text{Ti(OBu-n)Cl}_3$  eller  $\text{Ti(OPr-i)}_2\text{Cl}_2$ .

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t spray-krystalliseringen i trinn (a) utføres ved å oppvarme magnesiumdihalogenidet oppløseliggjort ved hjelp av alkohol til en homogen væske og spraying av væsken ved hjelp av en varm spraygass inn i et avkjølt spraykammer, hvorved komplekspartikler av magnesiumdihalo-



genidet og alkoholen dannes uten betydelig fordampning av alkoholen.

4.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at magnesiumdihalogenidet som anvendes er  
magnesiumdiklorid, som fortrinnsvis er tørt og vannfritt.

5. 10

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som alkohol  
anvendes en alifatisk alkohol, fortrinnsvis tørr etanol eller  
dens tørrblanding.

6. 15

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som  
organometallisk forbindelse av metallet fra en hvilken som  
helst av gruppene I til III anvendes trialkylaluminium.

20

7.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at prepolymerisa-  
sjonstrinnet (d) utføres med etylen, fortrinnsvis ved normal  
25 temperatur og trykk i nærvær av de aktiverte partiklene og  
trialkylaluminium.

8.

Anvendelse av prokatalysator fremstilt ifølge et hvilket som  
30 helst av kravene 1 til 7 for polymerisasjon eller kopolymer-  
isasjon av etylen med en trang molekylvektsfordeling.

9.

Anvendelse ifølge krav 8, hvor polymerisasjonen utføres i to  
35 eller flere trinn med forskjellig hydrogentrykk for å  
tilveiebringe en polymer eller kopolymer av etylen med en  
spesifikk molekylvektsfordeling.