



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **311179**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 F 297/08, 4/642, 10/00, 10/06

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19962298	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1995.10.02. PCT/EP95/03896
(22) Inng. dag	1996.06.04	(85) Videreføringsdag	1996.06.04
(24) Løpedag	1995.10.02	(30) Prioritet	1994.10.05. IT. MI94A002028
(41) Alm. tilgj.	1996.06.04		
(45) Meddelt dato	2001.10.22		
(71) Patenthaver	Montell Technology Company BV, Hoeksteen 66, NL-2132 MS Hoofddorp, NL		
(72) Oppfinner	Gianni Collina, Casalecchio di Reno, IT Tiziano Dall'Occo, Ferrara, IT Maurizio Galimberti, Milano, IT Enrico Albizzati, Arona, IT Luciano Noristi, Ferrara, IT		
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo		

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for (ko)polymerisering av olefiner**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A 433990, EP 558987, WO 94/17112, EP B 174863

(57) **Sammendrag** Fremgangsmåte i flere trinn for polymerisering av ett eller flere olefiner med formelen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er hydrogen eller en alkyl-, sykloalkyl- eller arylgruppe med 1-10 karbonatomer, omfattende: (A) et første polymerisasjonstrinn hvor en første polymer fremstilles i nærvær av en titan- eller vanadium-katalysator, (B) et behandlingstrinn hvor katalysatoren anvendt foran deaktiveres og hvor en metallocen-forbindelse avsettes på olefin-polymeren fremstilt i trinn (A), og (C) et andre polymerisasjonstrinn hvor ett eller flere olefiner polymeriseres i nærvær av produktet fremstilt i trinn (B).

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte i flere trinn for polymerisering av olefiner $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er hydrogen eller et alkyl-, sykloalkyl- eller arylradikal med 1-10 karbonatomer, utført i to eller flere reaktorer. I minst én reaktor polymeriseres én eller flere av olefinene i nærvær av en katalysator omfattende produktet fra omsetningen av en alkyl-Al-forbindelse med en forbindelse av Ti og/eller V båret på et magnesiumhalogenid i aktiv form, hvorved det oppnås en olefin-polymer. I minst én annen reaktor, etter deaktivering av katalysatorsystemet benyttet i den første reaktor, polymeriseres ett eller flere av olefinene $\text{CH}_2=\text{CHR}$ i nærvær av produktet oppnådd ved å bringe den olefinpolymeren i kontakt med en forbindelse av et overgangsmetall M som inneholder minst én M- π -binding, hvorved det oppnås nye polymermaterialer direkte fra reaktorene.

Flertrinnsprosesser for polymerisering av olefiner utført i to eller flere reaktorer er kjent fra patentlitteraturen og er av særlig interesse i industriell praksis. Muligheten til å kunne variere prosessparametre som temperatur, trykk, monomertype og -konsentrasjon, og konsentrasjon av hydrogen eller andre molekylvektsregulatorer i hver reaktor uavhengig av de andre, gir mye større fleksibilitet når det gjelder reguleringen av sammensetningen og egenskapene hos sluttproduktet enn det som er tilfellet med enkeltrinns-prosesser.

Flertrinnsprosesser utføres vanligvis ved å anvende samme katalysator i de forskjellige trinn/reaktorer: produktet oppnådd i én reaktor tas ut og sendes direkte til neste trinn/reaktor uten noen forandringer i katalysatoren.

Prosesser med mange trinn finner anvendelse blant annet ved fremstilling av olefin-(ko)polymerer med bred molekylveksfordeling (MWD), ved å fremstille polymer-varianter med forskjellig molekylvekt i de forskjellige reaktorer. Molekylvekten oppnådd i hver reaktor, og derved sluttproduktets MWD-område, reguleres vanligvis ved å anvende forskjellige konsentrasjoner av en molekylvektsregulator, som fortrinnsvis er hydrogen. Flertrinnsprosesser anvendes også ved fremstilling av høyslagfaste propylen-kopolymerer ved sekvensiell polymerisasjon av propylen og av blandinger av propylen med etylen. I et første trinn blir propylen homopolymerisert, eller kopolymerisert med mindre andeler etylen og/eller olefiner med 4-10 karbonatomer, hvorved det oppnås en stereoregulær polymer. I et andre trinn polymeriseres blandinger av etylen og propylen i nærvær av polymeren innbefattende katalysatoren, fremstilt i det første trinn, hvorved det oppnås polypropylen-materialer med forbedret slagstyrke.

Fremgangsmåter av denne type er beskrevet blant annet i US patentskrift nr. 4.521.566. Ifølge patentskriftet fremstilles polypropylen-materialer med høy slagstyrke i en flertrinnsprosess som omfatter minst ett trinn med homopolymerisering av propylen og minst ett trinn med polymerisering av etylen/propylen-blandinger i nær-

vær av en katalysator, i begge trinn, omfattende en titan-forbindelse båret på et magnesiumhalogenid i aktiv form.

I EP-A-433.989 beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av polypropylen-materialer som inneholder fra 20 til 99 vekt% av en krystallinsk (ko)polymer inneholdende minst 95 vekt% propylen-enheter, og fra 1 til 80 vekt% av en ikke-krystallinsk etylen/propylen-kopolymer inneholdende fra 20 til 90 vekt% etylen-enheter. Fremgangsmåten utføres i to trinn: i et første trinn utført i flytende propylen fremstilles den krystallinske propylen-(ko)polymer, og i et andre trinn utført i et hydrokarbon-løsningsmiddel fremstilles den ikke-krystallinske etylen/propylen-kopolymer. Samme katalysator, bestående av et chiral-metalloen og et aluminoksan, anvendes i begge trinn.

I EP-A-433.990 beskrives en fremgangsmåte i to trinn for fremstilling av propylen-baserte polymermaterialer tilsvarende dem beskrevet i EP-A-433.989. I det første trinn fremstilles den krystallinske propylen-(ko)polymer ved polymerisasjon i flytende propylen, og i det andre trinn fremstilles den ikke-krystallinske etylen-propylen-kopolymer ved gassfase-polymerisasjon. Også i dette tilfelle anvendes samme katalysator, bestående av et chiral-metalloen og et aluminoksan, i begge reaktorer.

I DE 4.130.429 beskrives en flertrinnsprosess for fremstilling av blokk-kopolymerer, utført fullstendig i gassfase. I et første trinn fremstilles en matriks bestående av homo- eller kopolymerisert propylen, i en mengde på mellom 45 og 95 vekt% av hele produktet. I et andre trinn utført i nærvær av polypropylen-matriksen fremstilt foran og katalysatoren anvendt ved dette, fremstilles en etylen/ α -olefin-kopolymer som inneholder fra 0,1 til 79,9 vekt% etylenenheter, i en mengde på mellom 5 og 55 vekt% av hele produktet. I begge trinn utføres polymeriseringen i gassfase ved anvendelse av den samme metalloen-katalysator.

Fremgangsmåtene i den kjente teknikk har forskjellige begrensninger, hvorav én skyldes det faktum at samme katalysator anvendes i de forskjellige prosessstrinn, og produktene oppnådd i de enkelte trinn har derfor ikke alltid optimale egenskaper. For eksempel når det gjelder heterofase-kopolymerer fremstilt i flertrinnsprosesser ved anvendelse av titan-katalysatorer, så er egenskapene hos den gummiaktige kopolymer fremstilt i det andre trinn, dårlige. Faktisk er det kjent at titan-katalysatorer frembringer etylen/propylen-kopolymerer som inneholder forholdsvis lange sekvenser med samme monomerenhet, og følgelig blir produktets elastomere egenskaper dårlige.

Det er nå utviklet en flertrinnsprosess som kan benyttes til å fremstille en lang rekke olefinpolymer-materialer ved å benytte forskjellige katalysatorsystemer i de forskjellige trinn. Nærmere bestemt omfatter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen et første trinn hvor det i nærvær av en titan- eller vanadiumkatalysator fremstilles en ole-

finpolymer, og et andre trinn hvor katalysatoren anvendt i det første trinn deaktiveres, og et tredje trinn hvor det i nærvær av olefinpolymeren og en forbindelse av et overgangsmetall M valgt blant Ti, Zr, V og Hf, som inneholder minst én M- π -binding, og/eller reaksjonsprodukter av disse, polymeriseres ett eller flere olefiner som er identiske med eller forskjellige fra de som ble polymerisert i det første trinn.

Med oppfinnelsen tilveiebringes således en fremgangsmåte i flere trinn for polymerisering av ett eller flere olefiner med formelen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er hydrogen eller en alkyl-, sykloalkyl- eller arylgruppe med 1-10 karbonatomer.

Fremgangsmåten er kjennetegnet ved at den omfatter:

- (A) et første polymerisasjonstrinn hvor det polymeriseres ett eller flere av olefinene, i én eller flere reaktorer, i nærvær av en katalysator omfattende produktet fra omsetningen av en alkyl-Al-forbindelse med en fast bestanddel omfattende en forbindelse av et overgangsmetall M^I valgt blant Ti og V, og som ikke inneholder M- π -bindinger, og et Mg-halogenid i aktiv form, for å fremstille en olefin-homopolymer eller -kopolymer,
- (B) et behandlingstrinn hvor polymeren fremstilt i det første polymerisasjonstrinn (A):
- (a) bringes i kontakt med en forbindelse som er i stand til å deaktivere katalysatoren som er til stede i trinn (A), og deretter
- (b) bringes i kontakt med en forbindelse av et overgangsmetall M valgt blant Ti, V, Zr og Hf, som inneholder minst én M- π -binding, og eventuelt med en alkyl-Al-forbindelse;
- (C) et andre polymerisasjonstrinn hvor én eller flere av olefinene polymeriseres, i én eller flere reaktorer, i nærvær av produktet oppnådd i behandlingstrinnet (B).

I en av de foretrukne utførelsesformer har olefin-homopolymeren eller -kopolymeren fremstilt i det første polymerisasjonstrinn (A) en porøsitet, uttrykt som prosent hulrom, større enn 5 %, fortrinnsvis større enn 10 %, og mer foretrukket større enn 15 %.

Fortrinnsvis er polymerene fremstilt i det første polymerisasjonstrinn (A) kjennetegnet ved at de har makroporøsitet. Generelt skyldes mer enn 40 % av polymerenes porøsitet porer med diameter større enn 10.000 Å.

Porøsiteten, uttrykt som prosent hulrom, og fordelingen av poreradier bestemmes ved kvikksølvmetoden beskrevet nedenfor.

Når det fremstilles en gummiaktig kopolymer i trinn (C), vil porøsiteten i polymeren fremstilt i trinn (A) gjøre det mulig å arbeide i gassfase uten særlige problemer.

Mengden polymer fremstilt i trinn (A) er vanligvis større enn 1000 g/g² fast bestanddel, fortrinnsvis større enn 2000 g/g, og mer foretrukket større enn 3000 g/g.

Mengden polymer fremstilt i polymerisasjonstrinn (A) er fortrinnsvis mellom 10 og 90 vekt% i forhold til den totale mengde polymer fremstilt i trinn (A) og (C), og mer foretrukket mellom 20 og 80%.

Katalysatoren anvendt i det første polymerisasjonstrinn (A) omfatter produktet fra reaksjonen mellom:

- (i) en fast bestanddel omfattende en forbindelse av et overgangsmetall M^I valgt blant Ti og V og ikke inneholdende M^I - π -bindinger, båret på et Mg-halogenid i aktiv form. Den faste bestanddel kan også omfatte en elektrondonorforbindelse (indre donor). Som regel anvendes den indre donor når den faste bestanddel anvendes til å fremstille katalysatorer for stereospesifikk polymerisasjon av propylen, 1-buten og lignende α -olefiner, hvor høy stereospesifisitet er nødvendig for å oppnå polymerer med isotaktisk indeks større enn 90;
- (ii) en alkyl-Al-forbindelse og eventuelt en elektrondonor-forbindelse (ytre donor).

Når stereoregulære polymerer fremstilles i det første polymerisasjonstrinn (I), f.eks. propylen-polymerer med høy isotaktisk indeks, anvendes den ytre donor for å gi katalysatoren den nødvendige stereospesifisitet. Når imidlertid dieterer av typen beskrevet i EP-A-361493 anvendes som indre donorer, er katalysatorens stereospesifisitet tilstrekkelig høy i seg selv og den ytre donor er ikke nødvendig.

Magnesiumhalogenidene, fortrinnsvis $MgCl_2$, i aktiv form anvendt som bærer for Ziegler-Natta-katalysatorer, er omfattende kjent fra patentlitteraturen. I US 4.298.718 og US 4.495.338 ble anvendelsen av disse forbindelser i Ziegler-Natta-katalyse beskrevet første gang. Det er kjent fra disse patentskrifter at magnesiumhalogenidene i aktiv form anvendt som bærer eller kobærer i katalysatorbestanddeler for polymerisasjon av olefiner er kjennetegnet ved røntgenspektra hvor den mest intense diffraksjonslinje som forekommer i spekteret for det ikke-aktive halogenid har en redusert intensitet og er erstattet med en halo med den største intensitet forskjøvet mot lavere vinkler i forhold til den mest intense linje.

Forbindelsen av overgangsmetallet M^I velges fortrinnsvis blant: titanhalogenider, titan-halogenalkoholater, VCl_3 , VCl_4 , $VOCl_3$ og vanadium-halogenalkoholater.

Blant titanforbindelsene er de foretrukne $TiCl_4$, $TiCl_3$ og halogenalkoholaterne med formelen $Ti(OR^1)_mX_n$ hvor R^1 er et hydrokarbonradikal med 1-12 karbonatomer eller en $-COR^1$ -gruppe, X er et halogen og $(m+n)$ er titanets valens.

Den katalytiske bestanddel (i) anvendes med fordel i form av kuleformede partikler med midlere diameter mellom 10 og 150 μm . Egnede fremgangsmåter for fremstilling av bestanddelene i kuleform er beskrevet i blant annet patentsøknadene EP-A-395.083, EP-A-553.805 og EP-A-553.806, hvor beskrivelsen i disse angående fremstillingsmetoden og produktenes kjennetegn innbefattes her gjennom henvisning.

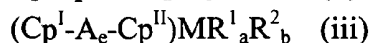
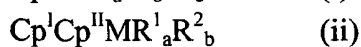
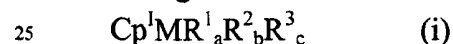
Eksempler på indre donor-forbindelser er etere, estere, særlig estere av polykarboksylsyrer, aminer, ketoner og 1,3-dieterer av typen beskrevet i EP-A-361.493, EP-A-361.494, EP-A-362.705 og EP-A-451.645.

Alkyl-Al-forbindelsen (ii) velges vanligvis blant trialkylaluminiumer som trietyl-Al, triisobutyl-Al, tri-n-butyl-Al, tri-n-heksyl-Al og tri-n-oktyl-Al. Det er også mulig å anvende blandinger av trialkyl-Al'er med alkyl-Al-halogenider, alkyl-Al-hydrid eller alkyl-Al-seskeklorider, så som AlEt_2Cl og $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

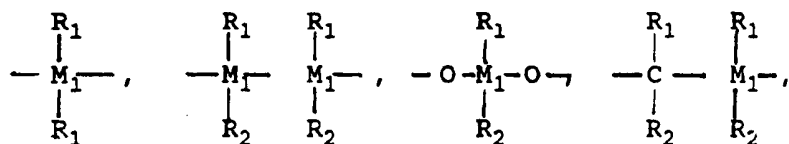
Den ytre donor kan være den samme som, eller forskjellig fra, den indre donor. Når den indre donor er en ester av en polykarboksylsyre, så som et ftalat, velges den ytre donor fortrinnsvis blant silisiumforbindelser med formelen $\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$, hvor R_1 og R_2 er alkyl-, sykloalkyl- eller aryl-radikaler med 1-18 karbonatomer. Eksempler på silaner er metylsykloheksyldimetoksysilan, difenyldimetoksysilan, metyl-t-butyl-dimetoksysilan og disyklopentyldimetoksysilan.

Forbindelsene av overgangsmetallet M anvendt i behandlingstrinn (b) velges blant forbindelser av Ti, V, Zr og Hf som har minst én M- π -binding. Fortrinnsvis inneholder disse forbindelser minst én ligand L, som har en mono- eller polysyklisk struktur inneholdende konjugerte π -elektroner, koordinert på metallet M.

Forbindelsene av Ti, V, Zr eller Hf velges fortrinnsvis blant forbindelser med følgende struktur:



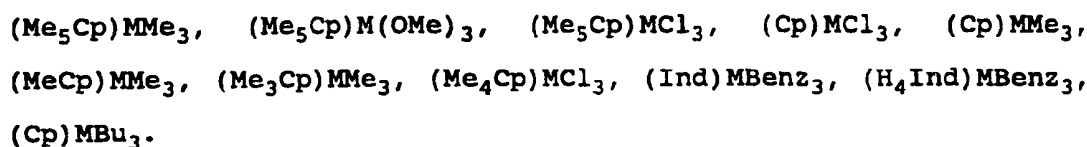
hvor M er Ti, V, Zr eller Hf; Cp^{I} og Cp^{II} , like eller ulike, er syklopentadienyl-grupper eller substituerte syklopentadienyl-grupper; to eller flere substituenten på syklopentadienylgruppene kan danne én eller flere ringer med fra 4 til 6 karbonatomer; R^1 , R^2 og R^3 , like eller ulike, er hydrogen- eller halogen-atomer, en alkyl- eller alkoksy-gruppe med 1-20 karbonatomer, aryl, alkaryl eller aralkyl med 6-20 karbonatomer, en acyloksy-gruppe med 1-20 karbonatomer, en allylgruppe eller en substituent som inneholder et silisiumatom; A er en alkenyl-bro eller én med struktur valgt blant:



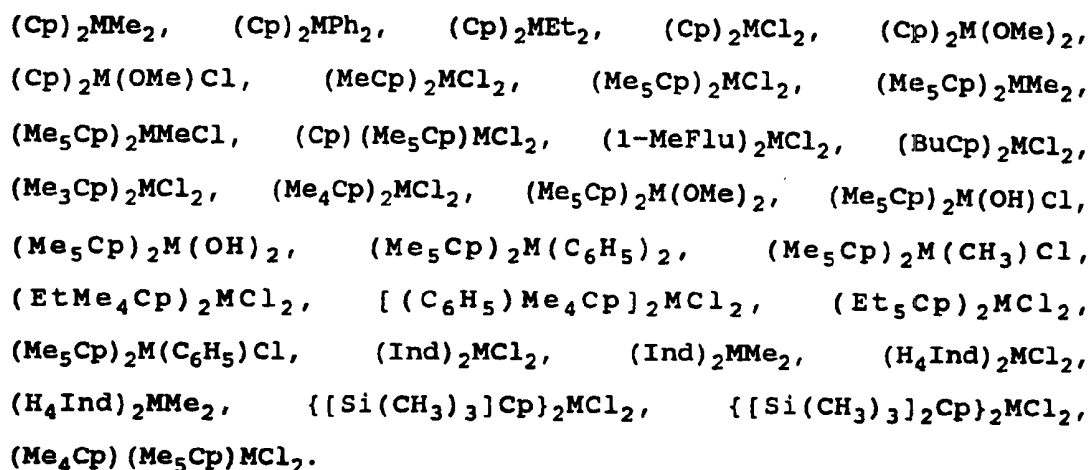
=BR₁, AlR₁, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR₁, =PR₁ og

=P(O)R₁, hvor M₁ er Si, Ge, eller Sn; R₁ og R₂, like eller ulike, er alkylgrupper med 1-4 karbonatomer eller arylgrupper med 6-10 karbonatomer; a, b, c er, uavhengig av hverandre, hele tall fra 0 til 4; g er et helt tall fra 1 til 6, og to eller flere av radikalene R¹, R² og R³ kan danne en ring. I det tilfelle at Cp-gruppen er substituert, er substituenten fortrinnsvis en alkylgruppe med 1-20 karbonatomer.

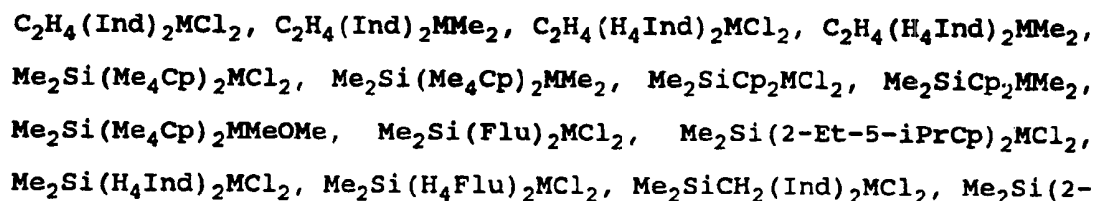
Representative forbindelser som har formel (I) omfatter:



Representative forbindelser som har formel (II) omfatter:



Representative forbindelser med formel (III) omfatter:



$\text{Me-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-5-iPr-Cp})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-EtCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-Me-Cp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-}$
5 $4,5\text{-benzoindenyl})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(4,5\text{-benzoindenyl})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-}$
 $\text{EtInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-iPr-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-t-butyl-Ind})\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-t-butyl-5-MeCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-t-butyl-5-MeCp})_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-4,5-benzoindenyl})_2\text{MCl}_2$,
10 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})\text{CpMCl}_2$, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})\text{M}(\text{NMe}_2)\text{OMe}$, isopropyliden-(3-t-butyl-Cp)(Flu)MCl₂,
 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{MeCp})\text{MCl}_2$, $\text{MeSi}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}(\text{OEt})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{M}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$,
15 $\text{C}_2\text{Me}_4(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(3\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(5,6\text{-Me}_2\text{-}$
 $\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(3,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{-}$
20 $\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(4,7\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(5,6\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,4,7\text{-Me}_3\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$.

I de forenklete formler gitt ovenfor har symbolene følgende betydninger:
 Me=metyl, Et=etyl, iPr=isopropyl, Bu=butyl, Ph=fenyl, Cp=syklopentadienyl,
 Ind=indenyl, H₄Ind=4,5,6,7-tetrahydroindenyl, Flu=fluorenyl, Benz=benzyl, M=Ti, Zr
 eller Hf, fortrinnsvis Zr.

Forbindelser av typen $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ og $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-}$
 $\text{H}_4\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ og fremgangsmåter for fremstilling av disse er beskrevet i europeiske
 patentsøknader henholdsvis
 EP-A-485 822 og 485820.

Forbindelser av typen $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-t-butyl-5-MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ og av typen
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-benzoindenyl})\text{ZrCl}_2$ og fremgangsmåte for fremstilling av disse er
 beskrevet i henholdsvis US 5.132.262 og i patentsøknad EP-A-549900.

Det første polymerisasjonstrinn (A) kan utføres i væskefase eller i gass-
 fase, med utførelse i én eller flere reaktorer. Væskefasen kan bestå av et inert hydro-
 karbonløsningsmiddel (suspensjonsprosess) eller av ett eller flere olefiner $\text{CH}_2=\text{CHR}$
 (prosess med flytende monomer). Gassfase-polymerisasjon kan utføres ved å benytte
 35 den kjente teknikk med fluidisert sjikt, eller ved å benytte betingelser hvor sjiktet
 omrøres mekanisk.

Behandlingstrinnet (B) utføres fordelaktig i to deler, (a) først bringes $\bar{3}$ polymeren fremstilt i polymerisasjonstrinn (A) i kontakt med forbindelser som er i stand til å deaktivere katalysatoren anvendt i det nevnte trinn (A), og deretter (B) bringes produktet oppnådd i (A) i kontakt med oppløsninger av overgangsmetallet M i hydrokarbonløsningsmidler (benzen, toluen, heptan, heksan, flytende propan og lignende).

Forbindelser som kan anvendes i behandlingstrinn (a) kan velges blant forbindelser med den generelle formel $R_{y-1}XH$ hvor R er hydrogen eller en hydrokarbongruppe med fra 1 til 10 karbonatomer, X er O, N eller S, og y er valensen på X.

Eksempler på slike forbindelser er representert ved alkoholer, tioalkoholer, mono- og di-alkylaminer, NH_3 , H_2O og H_2S . Foretrukne forbindelser er slike hvor X er O, og blant disse er vann en særlig foretrukket forbindelse.

Eksempler på andre forbindelser som kan anvendes i behandlingstrinn (a) er CO, COS, CS_2 , CO_2 , O_2 og acetyleniske eller alleniske forbindelser.

Det molare forhold mellom deaktiverings-forbindelsen og forbindelsen av overgangsmetallet M^I bør fortrinnsvis være slik at det sikres en overveiende deaktivering av katalysatoren fra trinn (A). Verdien på dette forhold er fortrinnsvis større enn 50, mer foretrukket større enn 150 og særlig foretrukket større enn 250.

Behandlingen (a), hvorved disse deaktiverings-forbindelser bringes i kontakt med polymeren fremstilt i trinn (A), kan utføres på forskjellige måter. Ved én utførelse bringes polymeren i kontakt med et hydrokarbon-løsningsmiddel som inneholder deaktiverings-forbindelsen i løsning, suspensjon eller dispersjon i et tidsrom fra 1 minutt til noen timer. Et eksempel på dispersjon av deaktiverings-forbindelsen i et hydrokarbon-løsningsmiddel representeres ved befuktet heksan. Etter behandling (a) fjernes væsken og polymeren gjennomgår behandling (b).

Behandlingstrinn (b) utføres fortrinnsvis ved å anvende forbindelsen av overgangsmetallet M i oppløsning i hydrokarbon-løsningsmidler som inneholder en oppløst alkyl-Al-forbindelse, så som triisobutyl-Al, trietyl-Al og/eller et aluminoksan, f.eks. polymetylaluminoksan (MAO), tetraisobutylaluminoksan eller tetra(2,5-dimetylheksyl)-aluminoksan. Det molare forhold mellom alkyl-Al-forbindelsen og forbindelsen av overgangsmetallet M er større enn 2 og fortrinnsvis mellom 5 og 1000. Behandlingstrinnet (b) kan utføres ved å suspendere polymeren fremstilt i trinn (a) i hydrokarbon-løsningsmidler som inneholder oppløst forbindelsen av overgangsmetallet M, og eventuelt en Al-alkyl-forbindelse og/eller et aluminoksan, med utførelse ved en temperatur mellom 0 °C og 100 °C, fortrinnsvis mellom 10 °C og 60 °C, og løsningsmidlet fjernes ved slutten av behandlingen. Alternativt kan polymeren fremstilt i (a) bringes i kontakt, tørr, med oppløsningen av forbindelsen av metallet M, og som ikke inneholder mer løsningsmiddel enn nødvendig for å holde forbindelsen oppløst. Trinn (B)

kan hensiktsmessig utføres i en sløfereaktor i gassfase, hvor polymeren fremstilt i det første polymerisasjonstrinn sirkuleres med en strøm av inert gass. Oppløsninger av den deaktivierende forbindelse og forbindelsen av overgangsmetallet M kan tilføres gradvis, f.eks. ved å anvende en dusj inn i gassfasen i sløfereaktoren, hvorved det oppnås et frittflytende produkt etter at behandlingen er ferdig. Før trinn (b) behandles produktet hensiktsmessig med en forbindelse som er i stand til å dekontaminere systemet, f.eks. med alkyl-Al-forbindelser.

Mengde forbindelse av overgangsmetallet M, uttrykt som metall, inneholdt i produktet oppnådd i trinn (B), kan variere over et bredt område avhengig av den anvendte forbindelse av overgangsmetallet M og den relative mengde produkt som ønskes fremstilt i de forskjellige trinn. Vanligvis er denne mengde mellom $1 \cdot 10^{-7}$ og $5 \cdot 10^{-3}$ g metall M/g produkt, fortrinnsvis mellom $5 \cdot 10^{-7}$ og $5 \cdot 10^{-4}$, mer foretrukket mellom $1 \cdot 10^{-6}$ og $1 \cdot 10^{-4}$.

Det andre polymerisasjonstrinn (C) kan utføres i væskefase eller i gassfase, med utførelse i én eller flere reaktorer. Væskefasen kan bestå av et inert hydrokarbon-løsningsmiddel (suspensjonsprosess) eller ett eller flere olefiner $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (prosess med flytende monomer). Gassfase-polymerisasjon kan utføres i reaktorer med et fluidisert sjikt eller et mekanisk omrørt sjikt. Under trinn (C) er det hensiktsmessig å mate til polymerisasjonsreaktoren en alkyl-Al-forbindelse valgt blant trialkyl-Al'er hvor alkylgruppene har 1-12 karbonatomer, og lineære eller sykliske aluminoksanforbindelser som inneholder den repeterende enhet $-(\text{R}_4)\text{AlO}-$, hvor R_4 er en alkylgruppe med 1-12 karbonatomer eller en sykloalkyl- eller aryl-gruppe med 6-10 karbonatomer, og aluminoksan-forbindelsene inneholder fra 1 til 50 repeterende enheter. Som regel mates alkyl-Al-forbindelsen til polymerisasjonstrinn (C) når behandlingen (b) i trinn (B) utføres i fravær av alkyl-Al-forbindelser.

Fordelene med fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse finnes både i kvaliteten på sluttproduktet og i fleksibiliteten ved fremgangsmåten. Behandlingstrinn (B) gjør det i realiteten mulig å arbeide med forskjellige katalytiske systemer i polymerisasjonstrinnene (A) og (C).

Nærmere bestemt vil det i fravær av behandling (a) være nødvendig å fremstille store mengder polymer i trinn (A) for å bruke opp aktiviteten av katalysatoren i dette trinn. Dette ville imidlertid innebære fremstilling av for store mengder produkt som kommer fra dette trinn. Dette ville resultere i fremstilling av et sluttprodukt hvor enten andelen som kommer fra prosesstrinn (A) ville i overveiende grad dominere, eller alternativt fremstilling av et sluttprodukt hvor fraksjonene fra trinn (A) og (C) er balansert, men med uegnede dimensjoner på polymerpartiklene.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan anvendes til fremstilling av en lang rekke olefinpolymer-materialer. Nærmere bestemt er fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen særlig egnet til fremstilling av høy-slagfast polypropylen (heterofase-

kopolymerer av propylen). I et slikt tilfelle er det mulig å oppnå elastomere kopolymerer hvor det ikke er noen lange sekvenser med samme monomer-enhet, og det er derfor mulig å oppnå kopolymerer med verdifulle elastomer-egenskaper.

Et ytterligere aspekt ved den foreliggende oppfinnelse er en fremgangsmåte i flere trinn for fremstilling av heterofase-kopolymerer av propylen, kjennetegnet ved at den omfatter:

(A) et første polymerisasjonstrinn, hvor det i én eller flere reaktorer, polymeriseres propylen og eventuelt etylen og/eller ett eller flere olefiner $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$, hvor R^{II} er et hydrokarbonradikal med 2-10 karbonatomer, i nærvær av en katalysator omfattende produktet fra omsetningen av en alkyl-Al-forbindelse, eventuelt en elektron-donor-forbindelse (ytte donor) og en fast bestanddel omfattende minst én forbindelse av et overgangsmetall M^{I} valgt blant Ti og V og som ikke inneholder $\text{M}^{\text{I}}-\pi$ -bindinger, et magnesiumhalogenid i aktiv form og eventuelt en elektron-donor-forbindelse (indre donor), hvorved det oppnås en olefinpolymer med en porøsitet, uttrykt som prosent hulrom, større enn 10 %, et innhold av enheter avledet fra etylen og/eller fra olefinet $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$ på under 20 vekt%, et innhold av enheter avledet fra propylen større enn 80 vekt% og en uløselighet i xylen som er større enn 60 %;

(B) et behandlingstrinn hvor produktet oppnådd i trinn (A):

(a) bringes i kontakt med en forbindelse som er i stand til å deaktivere katalysatoren som er til stede i trinn (A), og deretter

(b) bringes i kontakt med en forbindelse av et overgangsmetall M valgt blant Ti, V, Zr og Hf, som inneholder minst én $\text{M}-\pi$ -binding, og eventuelt med en alkyl-Al-forbindelse;

(C) et andre polymerisasjonstrinn hvor, i én eller flere reaktorer, ett eller flere olefiner $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er hydrogen eller et alkyl-, sykloalkyl- eller aryl-radikal med 1-10 karbonatomer, polymeriseres i nærvær av produktet oppnådd i trinn (B), hvorved det oppnås en hovedsakelig amorf olefin-(ko)polymer i en mengde på mellom 20 og 80 vekt% av den totale mengde polymer fremstilt i trinnene (A) og (C).

Polymeren fremstilt i det første polymerisasjonstrinn (A) er fortrinnsvis en homopolymer av propylen med høy isotaktisk indeks, eller en krystallinsk kopolymer av propylen som har et vektinnhold av enheter avledet fra etylen og/eller fra olefinet $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$, på mindre enn 10 %.

Eksempler på hovedsakelig amorfe olefin-(ko)polymerer som kan fremstilles i trinn (C) er elastomere kopolymerer av etylen og propylen, og elastomere terpolymerer av etylen og propylen med mindre andeler av et dien, som har et

vektinnhold av enheter avledet fra etylen på mellom 30 og 70 %; elastomere kopolymerer av etylen og buten, og elastomere terpolymerer av etylen, buten og propylen, som har et vektinnhold av enheter avledet fra etylen på mellom 30 og 70 %; og ataktiske polypropylen er med høy molekylvekt ($\eta > 1$). Eksempler på disse kopolymerer er beskrevet i europeiske patentsøknader EP-A-586.658 og EP-A-604.917, og i italienske patentsøknader MI-93A000943, MI-93A001405, MI-93A001406, MI-93A001960 og MI-93A001963, som det henvises til når det gjelder den del som angår produktkarakteriseringer og katalysatorer anvendt ved fremstillingen av produktene.

Polymerisasjonstrinn (A) kan hensiktsmessig utføres i flytende propylen med utførelse i én eller flere sløfereaktorer, eller i gassfase med utførelse i én eller flere reaktorer med fluidisert sjikt eller et mekanisk omrørt sjikt. Gassfase-teknologien med fluidisert sjikt foretrekkes.

Polymerisasjonstrinn (C) utføres fortrinnsvis i én eller flere reaktorer i gassfase, med fluidisert sjikt. Andre teknologier (f.eks. suspensjonspolymerisasjon eller gassfase-polymerisasjon med mekanisk omrørt sjikt) kan anvendes.

Porøsiteten (uttrykt som prosent hulrom) hos polymerene fremstilt i det første polymerisasjonstrinn (A) er fortrinnsvis større enn 15 % og mer foretrukket større enn 20 %. Fordelingen av poreradier er slik at mer enn 40 % av porøsiteten skyldes porer med diameter større enn 10.000 Å. Fortrinnsvis, og for høye porøsitetsverdier, skyldes mer enn 90 % av porøsiteten porer med diameter større enn 10.000 Å.

Mengde polymer fremstilt i trinn (C) er fortrinnsvis mellom 25 vekt% og 75 vekt%, mer foretrukket mellom 35 vekt% og 65 vekt%, av den totale mengde polymer fremstilt i trinn (A) og (C).

Prosessene utføres fortrinnsvis kontinuerlig med begge polymerisasjonstrinn (A) og (C) i gassfase i reaktorer med fluidisert sjikt, og behandlingstrinn (B) utføres i gassfase i en sløfereaktor. Foran det første polymerisasjonstrinn (A) er det fortrinnsvis et prepolymerisasjonstrinn hvor propylen eller blandinger av dette med etylen og/eller olefiner $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$ polymeriseres i nærvær av katalysatoren beskrevet i (A) i en mengde på mellom 5 og 500 g/g katalysator. Et annet aspekt ved den foreliggende oppfinnelse er en fremgangsmåte i flere trinn for polymerisasjon av ett eller flere olefiner med formelen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er hydrogen eller en alkyl-, sykloalkyl- eller arylgruppe med 1-10 karbonatomer. Fremgangsmåten er kjennetegnet ved at den omfatter:

(A) et første polymerisasjonstrinn hvor ett eller flere av olefinene polymeriseres i én eller flere reaktorer, i nærvær av en katalysator omfattende produktet fra omsetningen av en alkyl-Al-forbindelse og en fast bestanddel omfattende én forbindelse av et overgangsmetall M^{I} valgt blant Ti og V, og som ikke

inneholder M- π -bindinger, og et magnesiumhalogenid i aktiv form, hvorved det oppnås en homo- eller kopolymer,

(B) et behandlingstrinn hvor produktet oppnådd i det første polymerisasjonstrinn (A) i valgfri rekkefølge,

(a) bringes i kontakt med vann, og

(b) bringes i kontakt med en forbindelse av et overgangsmetall M valgt blant Ti, V, Zr og Hf, som inneholder minst én M- π -binding, og eventuelt med en alkyl-Al-forbinelse;

(C) et andre polymerisasjonstrinn hvor ett eller flere av olefinene polymeriseres i én eller flere reaktorer i nærvær av produktet oppnådd i trinn (B).

De følgende eksempler er gitt for å belyse oppfinnelsen bedre.

De angitte egenskaper er bestemt ved å benytte følgende metoder:

- Porøsitet og overflateareal med nitrogen: bestemmes i henhold til BET-metoden (anvendt utstyr: "Sorptomatic 1800" fra Carlo Erba).
- Størrelse på katalysatorpartikler: bestemmes ved en metode basert på prinsippet for optisk diffraksjon av monokromatisk laserlys, med apparaturen "Malvern Instr. 2600". Gjennomsnittsstørrelsen er angitt som P50.
- Smelteindeks E (MIE): bestemmes ifølge ASTM-D 1238, betingelse E.
- Smelteindeks F (MIF): bestemmes ifølge ASTM-D 1238, betingelse F.
- Smelteindeksforhold(F/E): forholdet mellom smelteindeks F og smelteindeks E.
- Smelteindeks L (MIL): bestemmes ifølge ASTM-D 1238, betingelse L.
- Risleevne: er den tid det tar 100 g polymer å strømme gjennom en trakt hvor utløpshullet har en diameter på 1,25 cm og hvor veggene har en hellingsvinkel på 20° i forhold til vertikalplanet.
- Densitet: DIN-53194.
- Morfologi og polymerpartiklernes partikkelstørrelsesfordeling: ASTM-D 1921-63.
- Xylenløselig fraksjon: måles ved å oppløse polymeren i kokende xylen og så bestemme uløselig rest etter avkjøling til 25 °C.
- Innhold av komonomer: vektprosent komonomer bestemmes ved IR-spektroskopi.
- Effektiv densitet: ASTM-D 792
- Porøsitet: porøsiteten uttrykkes som prosent hulrom og bestemmes ved kvikksølvabsorpsjon under trykk. Volumet av absorbert kvikksølv tilsvarer volumet av porene. Til denne bestemmelse anvendes et kalibrert dilatometer (diameter 3 mm) CD3 (Carlo Erba) forbundet med et kvikksølv-reservoar og en høyvakuumpumpe (1 Pa). En utveid mengde prøve (ca. 0,5 g) anbringes i dilatometeret. Apparaturen settes deretter under høyt vakuum (<0,1 mmHg) og holdes under

disse betingelser i 10 minutter. Dilatometeret forbindes deretter med kvikksølv-
 reservoaret og kvikksølvet får strømme sakte inn i dette inntil det når nivået av-
 merket på dilatometeret ved en høyde på 10 cm. Ventilen som forbinder dilato-
 meteret med vakuumpumpen lukkes og apparaturen trykkes med nitrogen
 (245 kPa). Under virkningen av trykket trenger kvikksølvet inn i porene og nivå-
 et går ned i henhold til porøsiteten i materialet. Så snart nivået som kvikksølvet
 stabiliserer seg på i dilatometeret er blitt målt, beregnes porevolumet med lign-
 5 ingen $V=R^2\pi\cdot\Delta H$, hvor R er radius i dilatometeret og ΔH er forskjellen i cm
 mellom start- og slutt-nivåer for kvikksølvet i dilatometeret. Ved å veie dilato-
 meteret, dilatometer + kvikksølv og dilatometer + kvikksølv + prøve, kan verdien
 10 for det tilsynelatende volum V_1 i prøven før inntrengningen i porene, beregnes.
 Volumet i prøven er gitt ved:

$$V_1=[P_1-(P_2-P)]/D$$

hvor P er vekten av prøven i gram, P_1 er vekten av dilatometer + kvikksølv i
 15 gram, P_2 er vekten av dilatometer + kvikksølv + prøve i gram, D er kvikksølvets
 densitet (ved 25 °C lik 13,546 g/cm³). Prosent porøsitet er gitt ved ligningen $X =$
 $(100\cdot V)/V_1$.

- Grenseviskositet (IV): bestemmes i tetrahydronaftalen ved 135 °C.

20 EKSEMPLER

EKSEMPEL 1 (sammenligningseksempel)

Trinn (A): Fremstilling av PP-homopolymer

I en 50 ml glasskolbe ble 0,0161 g fast katalysatorbestanddel, fremstilt i
 25 henhold til eksempel 3 i europeisk patentsøknad EP-A-395083, forkontaktet med
 0,799 g trietylaluminium (TEAL) og 0,31 g sykloheksylmetyldimetoksysilan (CMMS)
 i 8 ml vannfritt heksan. Blandingen ble fylt på en 4,25 l stålautoklav som på forhånd
 var spylt etter gjentatte vaskinger, først med heksan ved 80 °C i 1 time og deretter med
 gassformig propylen ved 80 °C i 1 time. Deretter ble det fylt på 1752 g flytende prop-
 30 ylen sammen med 982 ml hydrogen ved 30 °C. Temperaturen ble hevet til 70 °C og
 polymerisasjonen fikk pågå i 180 min, hvorved det ble oppnådd 248 g polypropylen
 med følgende kjennetegn: IV = 1,55 dl/g, xylene-uløselig stoff = 96 vekt%.

Trinn (C): Kopolymerisering av etylen og propylen

Etter at propylenet var fjernet ble den samme reaktor fylt med 500 g
 35 flytende propan ved en temperatur på 50 °C og et trykk på 19,5 bar. Deretter ble det
 fylt på 7 mmol M-MAO oppløst i ISOPAR C, og blandingen ble holdt i kontakt med
 polymeren i 10 min ved 50 °C. Propanet ble fjernet ved fordampning ved 50 °C, og det
 ble utført noen vaskinger med gassformig propylen ved 50 °C for å fjerne gjenværende
 propan. 19,3 g etylen og 41,6 g propylen ble tilsatt til den således oppnådde polymer i

samme reaktor ved 50 °C. Polymerisering ble utført ved å innføre en blanding av de to monomerer, inneholdende 60 vekt% etylen. Kopolymerisering ble utført ved 50 °C og 9 bar i 120 min. Det ble oppnådd 276 g kopolymer med de egenskaper som er vist i tabell 1.

5

EKSEMPEL 2 (sammenligningseksempel)

Trinn (A): Fremstilling av PP-homopolymer

Katalysatoren og propylen-homopolymeren ble fremstilt som beskrevet i trinn A i eksempel 1. Polymeriseringen ble utført ved å anvende 0,0132 g fast katalysatorbestanddel. Det ble oppnådd 209 g homopolymer med følgende kjennetegn: IV = 1,57 dl/g; xylene-uløselig = 96,1 vekt%.

10

Trinn (B): Behandling (b) med EBTHI-ZrCl₂

Etter at propylenet var fjernet, ble det i den samme reaktor fylt 500 g flytende propan ved en temperatur på 50 °C og et trykk på 19,5 bar. Deretter ble 0,005 g EBTHI-ZrCl₂ forkontaktet med 11,2 mmol M-MAO i ISOPAR C ved 25 °C i 10 min fylt på. Blandingen fikk være i kontakt med polymeren i 10 min ved 50 °C. Propanet ble fjernet ved fordampning ved 50 °C, og det ble utført noen vaskinger med gassformig propylen ved 50 °C for å fjerne gjenværende propan.

15

Trinn (C): Kopolymerisering av etylen og propylen

Fremgangsmåten beskrevet i trinn (C) i eksempel 1 ble fulgt, idet polymeriseringen fikk pågå i 240 min og det ble oppnådd 381 g kopolymer med egenskaper som vist i tabel 1.

20

EKSEMPEL 3

Trinn (A): Fremstilling av PP-homopolymer

Katalysatoren og propylen-homopolymeren ble fremstilt som beskrevet i trinn (A) i eksempel 1. Polymerisering ble utført ved anvendelse av 0,0146 g fast katalysatorbestanddel, og det ble oppnådd 186 g homopolymer som hadde følgende kjennetegn: IV = 1,55 dl/g; xylene-uløselig = 95,9 vekt%.

25

Trinn (B): Behandling (a) med H₂O og behandling (b) med EBTHI-ZrCl₂

Etter at propylenet var avgasset, ble det i den samme reaktor fylt 1000 ml heksan befuktet med 0,0513 g H₂O. Dette ble holdt i kontakt med polymeren ved 50 °C i 30 min og i nitrogenatmosfære. Væsken ble fjernet ved avsugning og noen vaskinger ble utført ved romtemperatur med sykluser av vakuum/nitrogen. I den samme reaktor ble det fylt 500 g flytende propan ved en temperatur på 50 °C og et trykk på 19,5 bar. Deretter ble 0,005 g EBTHI-ZrCl₂ forkontaktet med 11,7 m mol M-MAO ved 25 °C i 10 min i ISOPAR C, fylt på. Polymeren ble holdt i kontakt med denne blanding i 10 min ved 50 °C. Propanet ble fjernet ved fordampning ved 50 °C

35

og noen vaskinger foretatt med gassformig propylen av 50 °C for å fjerne gjenværende propan.

Trinn (C): Kopolymerisering av etylen og propylen

5 Fremgangsmåten beskrevet i trinn (C) i eksempel 1 ble fulgt, hvorved det ble kopolymerisert i 50 min og det ble oppnådd 256 g kopolymer med egenskapene vist i tabell 1.

EKSEMPEL 4 (sammenligningseksempel)

Trinn (A): Fremstilling av PP-homopolymer

10 I en 50 ml glasskolbe ble 0,0187 g fast katalysatorbestanddel fremstilt i henhold til eksempel 3 i europeisk patentsøknad EP-A-395083, forkontaktet med 1,48 g triisobutylaluminium (TIBAL) og 0,0706 g sykloheksylmetyldimetoksysilan (CMMS) i 8 ml vannfritt heksan. Blandingen ble fylt i en 4,25 l stålautoklav som på forhånd var vasket og spylt, først med heksan av 80 °C i 1 time og deretter med
15 gassformig propylen av 80 °C i 1 time. Deretter ble 1286 g flytende propylen tilført ved 30 °C. Temperaturen ble hevet til 70 °C og polymeriseringen fikk pågå i 120 min, hvorved det ble oppnådd 32 g homopolymer med følgende kjennetegn: IV = 5,68 dl/g, xylen-uløselig = 89,7 vekt%.

Trinn (C): Kopolymerisering av etylen og propylen

20 Etter at propylen var avgasset, ble den samme reaktor fylt med 500 g flytende propan ved en temperatur på 50 °C og et trykk på 19,5 bar. Deretter ble det tilført 9,38 mmol TIBAO, oppløst i sykloheksan, og blandingen ble holdt i kontakt med polymeren i 10 min ved 50 °C. Propanet ble fjernet ved fordampning ved 50 °C og det ble utført noen vaskinger med gassformig propylen ved 50 °C for å fjerne
25 gjenværende propan. 33,8 g etylen og 72,9 g propylen ble tilsatt til det således oppnådde produkt, i samme reaktor ved 50 °C. Sammensetningen av kopolymeren ble holdt konstant ved å tilføre en blanding av to monomerer inneholdende 60 vekt% etylen. Kopolymerisering ble utført ved 50 °C og 15 bar i 245 min. Det ble oppnådd 315 g kopolymer med egenskapene vist i tabell 2.

EKSEMPEL 5 (sammenligningseksempel)

Trinn (A): Fremstilling av PP-homopolymer

35 Katalysatoren og propylen-homopolymeren ble fremstilt som beskrevet for trinn (A) i eksempel 4. Polymerisering ble utført ved å anvende 0,02 g fast katalysatorbestanddel, hvorved det ble oppnådd 69 g homopolymer med følgende kjennetegn: IV = 4,69 dl/g; xylen-uløselig = 82 vekt%.

Trinn (B): Behandling (b) med EBTHI-ZrCl₂

Etter avgassing av propylen ble det i den samme reaktor fylt 500 g flytende propan ved en temperatur på 50 °C og et trykk på 1,95 MPa. Deretter ble

0,004 g EBTHI-ZrCl₂, som var kontaktet med 9,38 mmol TIBAO ved 25 °C i 10 min i sykloheksan, fylt på. Blandingen ble holdt i kontakt med polymeren i 10 min ved 50 °C. Propanet ble fjernet ved fordampning ved 50 °C og noen vaskinger ble utført med gassformig propylen av 50 °C for å fjerne gjenværende propan.

5 Trinn (C): Kopolymerisering av etylen og propylen.

Fremgangsmåten beskrevet i trinn (C) i eksempel 1 ble fulgt, det ble kopolymerisert i 54 min og det ble oppnådd 353 g kopolymer med egenskapene vist i tabell 2.

10 **EKSEMPEL 6**

Trinn (A): Fremstilling av PP-homopolymer

Katalysatoren og propylen-homopolymeren ble fremstilt som beskrevet i trinn (A) i eksempel 1. Polymerisering ble utført ved anvendelse av 0,0414 g fast katalysatorbestanddel, og det ble oppnådd 170 g homopolymer som hadde følgende
15 kjennetegn: IV = 4,4 dl/g; xylen-uløselig = 85,3 vekt%.

Trinn (B): Behandling (a) med H₂O og behandling (b) med EBTHI-ZrCl₂

Etter at propylenet var avgasset, ble det i den samme reaktor fylt 1000 ml heksan befuktet med 0,068 g H₂O. Dette ble holdt i kontakt med polymeren ved 50 °C i 30 min og i nitrogenatmosfære. Væsken ble fjernet ved avsugning og noen vaskinger
20 ble utført ved romtemperatur med sykluser av vakuum/nitrogen. Deretter ble det i den samme reaktor fylt 1,48 g TIBAL oppløst i 500 g flytende propan med en temperatur på 50 °C og et trykk på 19,5 bar. Polymeren ble holdt i kontakt med denne blanding i 20 min ved 50 °C. Deretter ble 0,20 g EBTHI-ZrCl₂ forkontaktet med 46,9 mmol
25 TIBAO ved 25 °C i 10 min i sykloheksan, tilført. Polymeren ble holdt i kontakt med denne blanding i 10 min ved 50 °C. Propanet ble fjernet ved fordampning ved 50 °C og noen vaskinger utført med gassformig propylen av 50 °C for å fjerne gjenværende propan.

Trinn (C): Kopolymerisering av etylen og propylen

Fremgangsmåten beskrevet for trinn (C) i eksempel 1 ble fulgt, og
30 kopolymeriseringen utført i 81 min, hvorved det ble oppnådd 260 g kopolymer med egenskapene vist i tabell 2.

TABELL 1
Egenskaper for kopolymerene i eksempler 1-3

Eksempel		1	2	3
EPR	vekt%	21,4	53,8	40,2
Sm.p. DSC *	°C	118	116	--
Sm.p. DSC *	°C	167	164	166
Xylen-løselig	vekt%	12,9	43,9	42
Xylen-uløslig	vekt%	87,1	56,1	58
IV-homopolymer	dl/g	1,55	1,57	1,55
IV slutt	dl/g	2,77	2,71	1,24

5

TABELL 2
Egenskaper for kopolymerene i eksempler 4-6

Eksempel		4	5	6
EPR	vekt%	90	82	35
Sm.p. DSC *	°C	116	113	--
Sm.p. DSC *	°C	158	156	159
Xylen-løselig	vekt%	53,2	58,4	41,1
Xylen-uløslig	vekt%	44,7	39,8	57,9
IV-homopolymer	dl/g	5,68	4,69	4,4
IV slutt	dl/g	8,81	6,35	2,96

10

* Termogram-området mellom 100 og 180 °C ble undersøkt, hvor smeltepunkttoppene for PP-homopolymer og den semi-krystallinske gummifraksjon, om dannet, kan forekomme.

15

=

Patentkrav

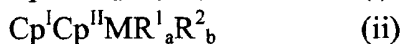
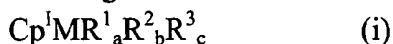
1. Fremgangsmåte i flere trinn for polymerisering av ett eller flere olefiner med formelen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er hydrogen eller en alkyl-, sykloalkyl- eller aryl-gruppe med 1-10 karbonatomer, **karakterisert** ved at den omfatter:
- (A) et første polymerisasjonstrinn hvor det polymeriseres ett eller flere av olefinene, i én eller flere reaktorer, i nærvær av en katalysator omfattende produktet fra omsetningen av en alkyl-Al-forbindelse med en fast bestanddel omfattende en forbindelse av et overgangsmetall M^I valgt blant Ti og V, og som ikke inneholder M- π -bindinger, og et Mg-halogenid i aktiv form, for å fremstille en olefin-homopolymer eller -kopolymer,
- (B) et behandlingstrinn hvor polymeren fremstilt i det første polymerisasjonstrinn (A):
- (a) bringes i kontakt med en forbindelse som er i stand til å deaktivere katalysatoren som er til stede i trinn (A), og deretter
- (b) bringes i kontakt med en forbindelse av et overgangsmetall M valgt blant Ti, V, Zr og Hf, som inneholder minst én M- π -binding, og eventuelt med en alkyl-Al-forbindelse;
- (C) et andre polymerisasjonstrinn hvor én eller flere av olefinene polymeriseres, i én eller flere reaktorer, i nærvær av produktet oppnådd i behandlingstrinnet (B).
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at olefin-polymeren eller -kopolymeren fremstilt i trinn (A) har en porøsitet, uttrykt som prosent hulrom, større enn 5%.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at olefin-polymeren eller -kopolymeren fremstilt i trinn (A) har en porøsitet, uttrykt som prosent hulrom, større enn 10%.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at magnesium-halogenidet i aktiv form er MgCl_2 og at forbindelsen av overgangsmetallet M^I velges blant: Ti-halogenider, Ti-halogenalkoholater, VCl_3 , VCl_4 , VOCl_3 og V-halogenalkoholater.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, **karakterisert** ved at Ti-forbindelsen er valgt blant TiCl_4 , TiCl_3 og halogenalkoholater med formelen $\text{Ti}(\text{OR}^I)_m\text{X}_n$ hvor R^I er et

hydrokarbonradikal med 1-12 karbonatomer eller en $-\text{COR}^1$ -gruppe, X er et halogen og $(m+n)$ er titanets valens.

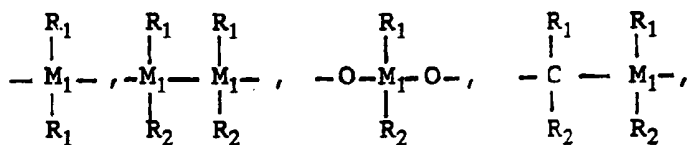
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at den faste bestanddel anvendt i det første polymerisasjonstrinn (A) er i form av kuleformede partikler med midlere diameter mellom 10 og 150 μm .

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at forbindelsen av overgangsmetallet M omfatter minst én ligand L koordinasjonsbundet til metallet, hvilken ligand L har en mono- eller polysyklisk struktur inneholdende konjugerte π -elektroner.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, **karakterisert** ved at forbindelsen av overgangsmetallet M velges blant:



hvor M er Ti, V, Zr eller Hf; Cp^I og Cp^{II} , like eller ulike, er syklopentadienyl-grupper eller substituerte syklopentadienyl-grupper; to eller flere substituenten på syklopentadienylgruppene kan danne én eller flere ringer med fra 4 til 6 karbonatomer; R^1 , R^2 og R^3 , like eller ulike, er hydrogen- eller halogen-atomer, en alkyl- eller alkoksy-gruppe med 1-20 karbonatomer, aryl, alkaryl eller aralkyl med 6-20 karbonatomer, en acyloksy-gruppe med 1-20 karbonatomer, en allylgruppe eller en substituent som inneholder et silisiumatom; A er en alkenyl-bro eller én med struktur valgt blant:



$=\text{BR}_1$, $=\text{AlR}_1$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $=\text{SO}$, $=\text{SO}_2$, $=\text{NR}_1$, $=\text{PR}_1$ og $=\text{P}(\text{O})\text{R}_1$, hvor M_1 er Si, Ge, eller Sn; R_1 og R_2 , like eller ulike, er alkylgrupper med 1-4 karbonatomer eller arylgrupper med 6-10 karbonatomer; a , b , c er, uavhengig av hverandre, hele tall fra 0 til 4; e er et helt tall fra 0 til 6, og to eller flere av radikalene R^1 , R^2 og R^3 kan danne en ring.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 7, **karakterisert** ved at forbindelsen av overgangsmetallet velges blant forbindelser som har strukturen:

(Me₅Cp)MMe₃, (Me₅Cp)M(OMe)₃, (Me₅Cp)MCl₃, (Cp)MCl₃, (Cp)MMe₃,
 (MeCp)MMe₃, (Me₃Cp)MMe₃, (Me₄Cp)MCl₃, (Ind)MBenz₃,
 (H₄Ind)MBenz₃, (Cp)MBu₃.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 7, karakterisert ved at forbindelsen av overgangsmetallet velges blant forbindelser som har strukturen:

(Cp)₂MMe₂, (Cp)₂MPh₂, (Cp)₂MEt₂, (Cp)₂MCl₂, (Cp)₂M(OMe)₂,
 (Cp)₂M(OMe)Cl, (MeCp)₂MCl₂, (Me₅Cp)₂MCl₂, (Me₅Cp)₂MMe₂,
 (Me₅Cp)₂MMeCl, (Cp)(Me₅Cp)MCl₂, (1-MeFlu)₂MCl₂, (BuCp)₂MCl₂,
 (Me₃Cp)₂MCl₂, (Me₄Cp)₂MCl₂, (Me₅Cp)₂M(OMe)₂, (Me₅Cp)₂M(OH)Cl,
 (Me₅Cp)₂M(OH)₂, (Me₅Cp)₂M(C₆H₅)₂, (Me₅Cp)₂M(CH₃)Cl,
 (EtMe₄Cp)₂MCl₂, [(C₆H₅)Me₄Cp]₂MCl₂, (Et₅Cp)₂MCl₂, (Me₅Cp)₂-
 M(C₆H₅)Cl, (Ind)₂MCl₂, (Ind)₂MMe₂, (H₄Ind)₂MCl₂,
 (H₄Ind)₂MMe₂, {[Si(CH₃)₃]Cp}₂MCl₂, {[Si(CH₃)₃]₂Cp}₂MCl₂,
 (Me₄Cp)(Me₅Cp)MCl₂.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 7, karakterisert ved at forbindelsen av overgangsmetallet velges blant forbindelser som har strukturen:

C₂H₄(Ind)₂MCl₂, C₂H₄(Ind)₂MMe₂, C₂H₄(H₄Ind)₂MCl₂,
 C₂H₄(H₄Ind)₂MMe₂, Me₂Si(Me₄Cp)₂MCl₂, Me₂Si(Me₄Cp)₂MMe₂,
 Me₂SiCp₂MCl₂, Me₂SiCp₂MMe₂, Me₂Si(Me₄Cp)₂MMeOMe, Me₂Si(Flu)₂-
 MCl₂, Me₂Si(2-Et-5-iPrCp)₂MCl₂, Me₂Si(H₄Ind)₂MCl₂, Me₂Si-
 (H₄Flu)₂MCl₂, Me₂SiCH₂(Ind)₂MCl₂, Me₂Si(2-Me-H₄Ind)₂MCl₂,
 Me₂Si(2-MeInd)₂MCl₂, Me₂Si(2-Et-5-iPr-Cp)₂MCl₂, Me₂Si(2-Me-
 5-EtCp)₂MCl₂, Me₂Si(2-Me-5-Me-Cp)₂MCl₂, Me₂Si(2-Me-4,5-
 benzoindenyl)₂MCl₂, Me₂Si(4,5-benzoindenyl)₂MCl₂, Me₂Si(2-
 EtInd)₂MCl₂, Me₂Si(2-iPr-Ind)₂MCl₂, Me₂Si(2-t-butyl-
 Ind)MCl₂, Me₂Si(3-t-butyl-5-MeCp)₂MCl₂, Me₂Si(3-t-butyl-5-
 MeCp)₂MMe₂, Me₂Si(2-MeInd)₂MCl₂, C₂H₄(2-Me-4,5-
 benzoindenyl)₂MCl₂, Me₂C(Flu)CpMCl₂, Ph₂Si(Ind)₂MCl₂,
 Ph(Me)Si(Ind)₂MCl₂, C₂H₄(H₄Ind)M(NMe₂)OMe, isopropyliden-

$(3-t-butyl-Cp)(Flu)MCl_2$, $Me_2C(Me_4Cp)(MeCp)MCl_2$,
 $MeSi(Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(Ind)_2MMe_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl(OEt)$,
 $C_2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$, $C_2H_4(Me_4Cp)_2MCl_2$, $C_2Me_4(Ind)_2MCl_2$,
5 $Me_2Si(3-Me-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(3-Me-$
 $Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(5,6-Me_2-Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(2,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(3,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-$
 $H_4Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(4,7-Me_2-H_4Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2,4,7-Me_3-$
10 $H_4Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(5,6-Me_2-$
 $Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(2,4,7-Me_3-H_4Ind)_2MCl_2$.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at katalysatoren anvendt i det første polymerisasjonstrinn (A) omfatter produktet fra omsetningen av en alkyl-Al-forbindelse, en elektrondonor-forbindelse (ytre donor) og en fast bestanddel omfattende minst én forbindelse av et overgangsmetall M^I valgt blant Ti og V og som ikke inneholder $M^I-\pi$ -bindinger, et magnesiumhalogenid i aktiv form og en elektrondonor-forbindelse (indre donor).

13. Fremgangsmåte ifølge krav 12, **karakterisert** ved at elektrondonorforbindelsen (ytre donor) velges blant Si-forbindelser med formelen $R_1R_2Si(OR)_2$, hvor R_1 og R_2 , som kan være like eller ulike, er alkyl-, sykloalkyl- eller aryl-grupper med 1-18 karbonatomer og R er et alkylradikal med 1-4 karbonatomer.

14. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at forbindelsen som er i stand til å deaktivere katalysatoren anvendt i trinn (A) velges blant: CO, COS, CS₂, CO₂, O₂, acetyleniske forbindelser, alleniske forbindelser og forbindelser med den generelle formel $R_{y-1}XH$, hvor R er hydrogen eller en hydrokarbongruppe med 1-10 karbonatomer, X er O, N eller S, og y er valensen for X.

15. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at i trinn (B) blir produktet oppnådd i det første polymerisasjonstrinn (A):

(a) bragt i kontakt med alifatiske hydrokarboner som inneholder i løsning, suspensjon eller dispersjon, slike mengder deaktiverende forbindelse at det molare forhold mellom forbindelsen og M^I er større enn 50, og

(b) behandlet med oppløsninger inneholdende forbindelsen av overgangsmetallet M og en alkyl-Al-forbindelse valgt blant Al-trialkyler hvor alkylgruppene har 1-12 karbonatomer, og lineære eller sykliske aluminoksan-forbindelser inneholdende den repeterende enhet $-(R_4)AlO-$ hvor

R_4 er en alkylgruppe med 1-12 karbonatomer eller en sykloalkyl- eller aryl-gruppe med 6-10 karbonatomer, idet aluminoksan-forbindelsene inneholder fra 1 til 50 repeterende enheter.

- 5 16. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at under polymerisasjonstrinn (C) tilføres til minst én reaktor produktet oppnådd i behandlingstrinn (B) og, sammen eller separat, en alkyl-Al-forbindelse valgt blant trialkyl-Al'er hvor alkylgruppene har 1-12 karbonatomer, og lineære eller sykliske aluminoksan-forbindelser som inneholder den repeterende enhet $-(R_4)AlO-$, hvor R_4 er en alkylgruppe med
- 10 1-12 karbonatomer eller en sykloalkyl- eller aryl-gruppe med 6-10 karbonatomer, og aluminoksan-forbindelsene inneholder fra 1 til 50 repeterende enheter.
17. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at polymerisasjonstrinnet (A) utføres i væskefase, hvilken væskefase består av et hydrokarbon-
- 15 løsningsmiddel eller ett eller flere olefiner $CH_2=CHR$ og det andre polymerisasjonstrinn (C) utføres i minst én gassfase-reaktor med fluidisert sjikt eller et mekanisk omrørt sjikt.
18. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at det i begge trinn (A)
- 20 og (C) utføres polymerisering i gassfase-reaktorer med fluidisert sjikt eller et mekanisk omrørt sjikt.
19. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at behandlingstrinnet (B) utføres i gassfase i en sløyfereaktor.
- 25 20. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at mengden polymer fremstilt i trinn (A) er mellom 10 og 90 vekt% basert på den totale mengde polymer fremstilt i trinnene (A) og (C).
- 30 21. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert** ved at mengden polymer fremstilt i trinn (A) er mellom 20 og 80 vekt% basert på den totale mengde polymer fremstilt i trinnene (A) og (C).
22. Fremgangsmåte i flere trinn for fremstilling av heterofase-kopolymerer av
- 35 propylen, **karakterisert** ved at den omfatter:
- (A) et første polymerisasjonstrinn, hvor det i én eller flere reaktorer, polymeriseres propylen og eventuelt etylen og/eller ett eller flere olefiner $CH_2=CHR^II$, hvor R^II er et hydrokarbonradikal med 2-10 karbonatomer, i nærvær av en katalysator omfattende produktet fra omsetningen av en

alkyl-Al-forbindelse, eventuelt en elektron-donor-forbindelse (ytre donør) og en fast bestanddel omfattende minst én forbindelse av et overgangsmetall M^I valgt blant titan og vanadium og som ikke inneholder M^I - π -bindinger, et magnesiumhalogenid i aktiv form og eventuelt en elektron-donor-forbindelse (indre donor), hvorved det oppnås en olefinpolymer med en porøsitet, uttrykt som prosent hulrom, større enn 10 %, et innhold av enheter avledet fra etylen og/eller fra olefinet $CH_2=CHR^{II}$ på under 20 vekt%, et innhold av enheter avledet fra propylen større enn 80 vekt% og en uløselighet i xylene som er større enn 60 %;

- 5
- 10 (B) et behandlingstrinn hvor produktet oppnådd i trinn (A):
- (a) bringes i kontakt med en forbindelse som er i stand til å deaktivere katalysatoren som er til stede i trinn (A), og deretter
 - (b) bringes i kontakt med en forbindelse av et overgangsmetall M valgt blant Ti, V, Zr og Hf, som inneholder minst én M- π -binding, og eventuelt med en alkyl-Al-forbindelse;
- 15 (C) et andre polymerisasjonstrinn hvor, i én eller flere reaktorer, ett eller flere olefiner $CH_2=CHR$, hvor R er hydrogen eller et alkyl-, sykloalkyl- eller aryl-radikal med 1-10 karbonatomer, polymeriseres i nærvær av produktet oppnådd i trinn (B), hvorved det oppnås en hovedsakelig amorf olefin-(ko)polymer i en mengde på mellom 20 og 80 vekt% av den totale mengde polymer fremstilt i trinnene (A) og (C).
- 20

23. Fremgangsmåte i flere trinn for polymerisasjon av ett eller flere olefiner med formelen $CH_2=CHR$, hvor R er hydrogen eller en alkyl-, sykloalkyl- eller arylgruppe med 1-10 karbonatomer, **karakterisert** ved at den omfatter:

- 25 (A) et første polymerisasjonstrinn hvor ett eller flere av olefinene polymeriseres i én eller flere reaktorer, i nærvær av en katalysator omfattende produktet fra omsetningen av en alkyl-Al-forbindelse og en fast bestanddel omfattende én forbindelse av et overgangsmetall M^I valgt blant Ti og V, og som ikke
- 30 inneholder M- π -bindinger, og et magnesiumhalogenid i aktiv form, hvorved det oppnås en homo- eller kopolymer,
- (B) et behandlingstrinn hvor produktet oppnådd i det første polymerisasjonstrinn (A) i valgfri rekkefølge,
- (a) bringes i kontakt med vann, og
 - (b) bringes i kontakt med en forbindelse av et overgangsmetall M valgt blant Ti, V, Zr og Hf, som inneholder minst én M- π -binding, og eventuelt med en alkyl-Al-forbinelse;
- 35
- (C) et andre polymerisasjonstrinn hvor ett eller flere av olefinene polymeriseres i én eller flere reaktorer i nærvær av produktet oppnådd i trinn (B).

24. Olefin-homopolymerer eller -kopolymerer, **karakterisert** ved at de er fremstilt ved en fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 23.