

---

Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8700322**

Nederland

⑲ NL

---

⑤4 **Katalysatorsysteem voor (co)polymerisatie van etheen in solutie.**

⑤1 Int.Cl<sup>4</sup>.: C08F 10/02, C08F 4/62.

⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

⑦4 Gem.: Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.  
Octrooibureau DSM  
Postbus 9  
6160 MA Geleen.

---

②1 Aanvraag Nr. 8700322.

②2 Ingediend 11 februari 1987.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

---

④3 Ter inzage gelegd 1 september 1988.

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

---

BtL/WP/ag

STAMICARBON B.V.

Uitvinders: Luc M.C. Coosemans te Houthalen (België)

Frans J.P.G. van den Bosch te Schinnen

-1- (20)

PN 5591

### KATALYSATORSYSTEEM VOOR (CO)POLYMERISATIE VAN ETHEEN IN SOLUTIE

De uitvinding heeft betrekking op een katalysatorsysteem voor het (co)polymeriseren van etheen en eventueel ondergeschikte hoeveelheden 1-alkenen en/of diënen, op de bereiding van dit katalysatorsysteem en op de (co)polymerisatie van etheen en eventueel ondergeschikte hoeveelheden 1-alkenen en/of diënen.

Het aantal katalysatorsystemen dat in staat is etheen en/of 1-alkenen tot polymerisatie te brengen, is talrijk. Zo kan men z.g. Phillips- en Ziegler-Natta-systemen onderscheiden. Van deze hebben er een aantal betrekking op polymerisatie in de gasfase. Andere richten zich op polymerisatie in aanwezigheid van een vloeibaar verdeelmiddel. Deze laatste kunnen weer verdeeld worden in het z.g. suspensiesysteem, waarbij de polymerisatie plaatsvindt bij temperaturen beneden de oplosttemperatuur van polyetheen, en het z.g. solutiesysteem, waarbij de polymerisatietemperatuur boven de oplosttemperatuur van het gevormde polyetheen ligt.

Solutiepolymerisatie vereist speciale katalysatorsystemen omdat het molekulgewicht van het geproduceerde polymeer in het algemeen afneemt naarmate de polymerisatietemperatuur oploopt. Pas tegen het einde der zestiger jaren is er een zodanig actieve katalysator ontwikkeld, dat men etheen in solutie kon polymeriseren zonder dat het produkt van katalysatorresten behoefde te worden ontdaan. (GB-A 1,235,062).

Deze zogenaamde uitwasvrije systemen betekenden destijds een grote verbetering van de bestaande polymerisatietechnieken. Sindsdien zijn de eisen aan de produkten echter sterk verzwaaard, niet alleen kwalitatief, maar vooral ook op het gebied van milieu en volksgezondheid. Daarom bestond er behoefte aan een katalysator die onder vergelijkbare omstandigheden evenveel polyetheen produceert van dezelfde kwaliteit als de bestaande katalysatoren, maar minder zware metalen bevat. Dit komt neer op een katalysator die per mmol overgangsmetaal

8700332

een grotere hoeveelheid polyetheen produceert, welk polyetheen moet blijven voldoen aan de gebruikelijke eisen van verwerkbaarheid en toepasbaarheid.

De uitvinding beoogt het vinden van een katalysatorsysteem dat aan de bovengenoemde eisen voldoet.

Verrassenderwijs is nu gevonden, dat een katalysatorsysteem dat een combinatie is van ten minste twee componenten A en B, welke componenten omvatten:

A: een of meer magnesiumverbindingen, een of meer aluminium-  
10 verbindingen, een of meer overgangsmetaalverbindingen en eventueel een of meer halogeenvbindingen, in een zodanige hoeveelheid dat de atoomverhouding van halogeen tot magnesium ten minste gelijk aan 2 is, de atoomverhouding van aluminium tot overgangsmetaal ten minste gelijk aan 3 is, de atoomverhouding van aluminium tot  
15 magnesium ten minste gelijk aan 1 is, en de atoomverhouding van magnesium tot overgangsmetaal ten minste gelijk aan 0,5 is;

B: een of meer organoaluminiumverbindingen met de algemene formule  $R_m^1 AlX^{3-m}$ , waarin de symbolen  $R^1$  gelijk of verschillend zijn en een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen en de  
20 symbolen  $X^1$  gelijk of verschillend zijn en een groep met de algemene formule  $-NR^2_2$  (met  $R^2$  een koolwaterstofrest met 1-10 koolstofatomen), een groep met de algemene formule  $-OR^3$  (met  $R^3$  een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen of een groep met de algemene formule  $-Si(R^4)_3$ , waarin de symbolen  $R^4$  gelijk of  
25 verschillend zijn en een waterstofatoom en/of een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen) voorstellen, en  $0 < m < 3$ , of een groep met de algemene formule  $-[OAl(R^5)]_n - OAlR^5_2$ , waarin de symbolen  $R^5$  gelijk of verschillend zijn en een koolwaterstofrest met 1-10 koolstofatomen voorstellen  
30 en  $n > 0$ ;

welke twee componenten apart of in combinatie rechtstreeks aan het polymerisatievat worden toegevoerd in een zodanige hoeveelheid dat de atoomverhouding van het aluminium afkomstig uit component B tot het aluminium afkomstig uit component A ten minste gelijk aan 0,1 is, een  
35 zodanige aktiviteit vertoont dat de aanwezige hoeveelheid zware meta-

8700322

len per gram polymeer aanzienlijk vermindert. Daarbij is het polymeer normaal te verwerken en toe te passen.

Uit US-A 4,526,943 is een katalysatorsysteem van twee komponenten bekend. Komponent A bevat een magnesiumverbinding die met een organische hydroxylverbinding wordt voorbehandeld. Ook omvat komponent B andere aluminiumverbindingen dan die volgens de onderhavige uitvinding. Dit systeem is bedoeld voor suspensiepolymerisatie en is minder geschikt voor solutiepolymerisatie.

In de Europese octrooiaanvragen EP-A 58594 en EP-A 132 299 worden katalysatorsystemen beschreven die bij solutiepolymerisatietemperaturen werkzaam zijn.

EP-A 58549 behelst de combinatie van twee componenten, waarvan de eerste vervaardigd wordt door een vast reactieproduct van een organomagnesiumverbinding en een halide te laten reageren met een overgangsmetaalverbinding en een organometaalverbinding en het aldus verkregen neerslag te winnen.

In EP-A 132 288 wordt de eerste komponent verkregen door een vast reactieproduct van een organomagnesiumverbinding en een chloorsilaanverbinding te laten reageren met een elektrondonor, het aldus verkregen neerslag te winnen en dit te laten reageren met een overgangsmetaalverbinding.

Een nadeel van deze katalysatoren is, dat het bereiden van de eerste komponent een omslachtige affaire is. Bij een fabrieksmatige polymerisatie is alles erop gericht het proces zoveel mogelijk te stroomlijnen; het uitvoeren van reacties gedurende enige uren en het winnen van neerslagen werkt daarbij storend. Bovendien geeft het neerslag aanleiding tot problemen bij het doseren van de katalysator aan het polymerisatievat.

Uit US-A 4,330,647 is eveneens een twee componentenkatalysator bekend die geschikt is voor polymerisatie onder solutieomstandigheden. Hierin wordt de eerste komponent bereid door een reactieproduct van een magnesiumverbinding en een (organische) tri- of tetrachloorverbinding te laten reageren met een overgangsmetaalverbinding. Ook de bereiding van deze komponent neemt enige uren in beslag, hetgeen hinderlijk is bij een fabrieksmatig uitgevoerd proces.

8700322

Het neerslag, dat niet apart gewonnen wordt, maar als suspensie aan de reaktor wordt toegevoerd, leidt ook hier tot problemen bij de katalysatordosering.

5 De katalysatoren volgens de onderhavige uitvinding zijn niet alleen zeer actief, maar ook zeer snel, waardoor met zeer korte verblijftijden kan worden volstaan. Een korte verblijftijd heeft het grote voordeel dat de reaktor klein kan zijn. Zo kan men met de katalysatoren volgens de uitvinding in een reaktor van 5 m<sup>3</sup> een jaarproductie halen van meer dan 50.000 ton.

10 Met de onderhavige katalysatoren kan men volstaan met verblijftijden van 5 minuten of minder. Bij verblijftijden van 3 minuten krijgt men nog zulke hoge opbrengsten dat men geen uitwasbehandeling voor de verwijdering van katalysatorresten hoeft toe te passen.

15 Nog een ander voordeel is, dat de componenten A en B rechtstreeks aan het reaktievat worden toegevoerd, dat wil zeggen zonder verdere behandeling of winnen van een neerslag. Dit is van groot belang bij een fabrieksmatige polymerisatie, waar alles erop gericht is het proces zoveel mogelijk te stroomlijnen.

20 De verblijftijd in de toevoerleidingen van de diverse katalysatorbestanddelen volgens de uitvinding is in het algemeen voldoende om tot een actief katalysatorsysteem te komen. Deze verblijftijd zal meestal niet meer dan enige, bijv. 5, minuten bedragen; vaak zelfs minder, bijv. minder dan 3 of zelfs minder dan 1 minuut.

25 Een langere verblijftijd is echter, hoewel economisch niet aantrekkelijk, op zichzelf niet nadelig voor de katalysator volgens de uitvinding. Indien het om bepaalde redenen wenselijk zou zijn de gekombineerde katalystorkomponenten enige tijd te laten staan, bijv. in geval van batch-gewijze polymerisatie, brengt dit geen aktivitetsvermindering met zich mee.

30 Katalysatorsystemen volgens de uitvinding zijn het actiefst bij een atoomverhouding van aluminium uit component A tot overgangsmetaal van ten minste 5. Verder verdient het aanbeveling dat de atoomverhouding aluminium uit component A tot magnesium ten minste 2, in het bijzonder ten minste 3 is. Een atoomverhouding halogeen tot magnesium van ten minste 3, in het bijzonder ten minste 5 leidt tot ver-

35

8700322

betering van de resultaten. Bovengenoemde verhoudingen zullen in het algemeen ten hoogste 500, in het bijzonder ten hoogste 200 en meer in het bijzonder ten hoogste 100 zijn.

Een verdere aktiviteitsverhoging wordt bereikt bij een atoomverhouding van magnesium tot overgangsmetaal van ten minste 1, in het bijzonder ten minste 1,5, meer in het bijzonder ten minste 2, vooral wanneer de overgangsmetaalverbinding gevormd wordt door een of meer titaanverbindingen. Deze verhouding zal meestal niet hoger zijn dan 100, in het bijzonder 50.

10 De atoomverhouding aluminium uit komponent B tot aluminium uit komponent A die de beste resultaten oplevert, hangt enigszins van de samenstelling en hoeveelheid van de overige katalysatorbestanddelen af. In het algemeen verdient een verhouding van ten minste 0,2 en ten hoogste 10, in het bijzonder ten hoogste 5 en meer in het bijzonder ten hoogste 2 aanbeveling.

De overgangsmetaalverbindingen van komponent A bevatten bij voorkeur ten minste een titaanverbinding, waarbij vooral titaanverbindingen met de algemene formule  $Ti(OR^6)_{4-p}X^2_p$  of  $Ti(OR^7)_{3-q}X^3_q$ , waarin de symbolen  $R^6$  en  $R^7$  gelijk of verschillend zijn en koolwaterstofresten met 1-20 koolstofatomen voorstellen,  $X^2$  en  $X^3$  halogeenaatomen voorstellen,  $0 < p < 4$  en  $0 < q < 3$ , goede resultaten opleveren.

Van deze verbindingen worden titaanzuuresters, zoals tetrabutoxytitaan, aanbevolen. Naast de titaanverbinding kunnen eventueel nog andere overgangsmetaalverbindingen aanwezig zijn, bijvoorbeeld vanadium-, molybdeen-, zirkoon- en/of chroomverbindingen. Het is ook mogelijk titaankomplexen, zoals bijv.  $TiCl_3 \cdot 3$  dekanol, tetrabutoxytitaan- $AlCl_3$ , tetrabutoxytitaan-0,2  $Cr(acetylacetaat)_2$ , tetrabutoxytitaan- $x$   $CrO_3$  en tetrabutoxytitaan- $x$  diethylzink ( $0 < x < 1$ ) toe te passen. Verbindingen zoals b.v. kresyltitaanaatpolymeer

30  $(CH_3C_6H_4[Ti(OC_6H_4CH_3)_2O]_aOC_6H_4CH_3, a > 1)$  zijn eveneens toepasbaar.

De magnesiumverbindingen van komponent A hebben bij voorkeur de algemene formule  $R^8_rMgX^4_{2-r}$ , waarin  $R^8$  een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstelt, in het bijzonder alkyl, en  $X^4$  een halogeenaatoom, in het bijzonder chloride, of een alkoxy groep, met

35  $0 < r < 2$ .

0700522

In het bijzonder verdient het aanbeveling dat de magnesium-verbinding oplosbaar is in de in solutiepolymerisatiesystemen gebruikelijke oplosmiddelen, dan wel bereid wordt uitgaande van een oplosbare magnesiumverbinding.

- 5 Organomagnesiumverbindingen, vooral die met ten minste één aan het magnesiumatoom gebonden koolwaterstofrest, bij voorkeur een alkylrest, genieten de voorkeur. In het bijzonder dialkylmagnesiumver-  
bindingen leveren een katalysatorsysteem met hoge activiteit op. De  
(organo)magnesiumverbinding kan ook gekomplexeerd zijn met andere  
10 (organo)metaalverbindingen teneinde een oplosbaar produkt te verkrij-  
gen. Daarvoor zijn bijvoorbeeld organozink-, organoboor-, organo-  
lithium-, maar vooral organoaluminiumverbindingen geschikt.  
Voorbeelden van magnesiumverbindingen die geschikt zijn voor komponent  
A zijn ethylbutylmagnesium, dibutylmagnesium, en hogere dialkyl-  
15 magnesiumverbindingen, evenals complexen van bijvoorbeeld dibutyl-  
magnesium.1/3 triethylaluminium en dergelijke, of mengsels hiervan.

- De aluminiumverbinding van komponent A kan gekozen worden uit een grote groep verbindingen, waaronder bijvoorbeeld alkylsiloxanen.  
De voorkeur verdient een organo-aluminiumverbinding met de algemene  
20 formule  $R^9_s AlX^{5-s}$ , waarin de symbolen  $R^9$  gelijk of verschillend zijn  
en een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen, in het  
bijzonder alkyl,  $X^5$  een halogeenatoom, in het bijzonder chloor  
voorstelt, en  $0 < s \leq 3$ . Ook mengsels kunnen toegepast worden.

- Voorbeelden van organo-aluminiumverbindingen van komponent A  
25 zijn: diethylaluminiumdihydromethylsiloxide, diethylaluminiumdimethyl-  
ethylsiloxide, diethylaluminiumtrifenylsiloxide, diethylaluminiumch-  
loride, monoethylaluminiumchloride, mono-methylaluminiumdichloride,  
sesquimethylaluminiumchloride (ethyl<sub>1,5</sub> AlCl<sub>1,5</sub>), sesquimethyl-  
aluminiumchloride (methyl<sub>1,5</sub> AlCl<sub>1,5</sub>), triethylaluminium, triisobutyl-  
30 aluminium, trimethylaluminium. In het bijzonder diethylaluminium-  
chloride en/of sesquiethylaluminiumchloride geven goede resultaten.

Daarbij dient men niet uit het oog te verliezen, dat de atoomverhouding halogeen tot magnesium ten minste gelijk aan 2 dient te zijn. Bij toepassing van aluminiumverbindingen die weinig halogeen

bevatten, in het bijzonder bij trialkylaluminiumverbindingen, kan het noodzakelijk zijn het halogeengehalte van component A te verhogen. Dit kan geschieden door bijvoorbeeld de overgangsmetaalverbinding zodanig te kiezen, dat deze als halogeenbron kan dienen. Het verdient in verband met de keuzevrijheid in dit opzicht echter de voorkeur een extra halogeenverbinding toe te voegen. Hiertoe kunnen bijvoorbeeld alkylchloriden dienen of acylchloriden, arylchloriden, anorganische chloriden of combinaties daarvan. In het geval van organische chloriden worden monochloor- en dichloorverbindingen geprefereerd, vooral monochloorverbindingen. De voorkeur verdienen waterstofchloride, isopropylchloride, benzylchloride en/of chloriden van elementen uit de groepen 3a en 4a van het Periodiek Systeem (Handbook of Chemistry and Physics, 52nd ed.), in het bijzonder  $\text{SiCl}_4$  en  $\text{BCl}_3$ .

Een actieve katalysator die een hoog polymeermolekulgewicht oplevert, ook bij lage overgangsmetaalgehaltenes, ontstaat eveneens, wanneer component A tevens nog een of meer elektronendonoren (Lewis-basen) omvat, zoals bijvoorbeeld diethylamine, ethylbenzoaat, isopropylalcohol, acetylaceton, en/of methylparatoluaat. Deze elektrondonor kan ook tezamen met een der andere verbindingen toegevoegd worden, bijvoorbeeld in de vorm van tetrabutoxytitaan of tetraisopropoxytitaan, of voorgemengd met de magnesiumverbinding. Het is ook mogelijk naast bijvoorbeeld tetrabutoxytitaan nog een extra hoeveelheid elektrondonor toe te voegen.

De aluminiumverbinding van component B bezit bij een voorkeur een zuurstofatoom dat aan het aluminiumatoom gebonden is, in het bijzonder alkylaluminoxan  $(\text{R}^5_2\text{Al}-[\text{OAl}(\text{R}^5)]_n-\text{OAlR}^5_2)$ , met  $\text{R}^5$  gelijk of verschillend en een koolwaterstofrest met 1-10 koolstofatomen en  $n > 0$ , alkylsiloxalaan of dialkylaluminiumalkoxide.

Voorbeelden van organo-aluminiumverbindingen van component B zijn: methylaluminoxan, diethylaluminiumdihydromethylsiloxide, diethylaluminiumdimethylethylsiloxide, diethylaluminiumtrifenylsiloxide, triisobutylaluminoxan, diethylaluminiummethoxide. Ook mengsels kunnen tot goede resultaten leiden.

Een verdere aktiviteitsverhoging wordt bereikt wanneer men naast de organoaluminiumverbinding(en) nog een of meer andere metaalalkylen aan component B toevoegt, zoals bijv. dialkylmagnesium-,

0700322



dialkylzink-, trialkylboor-, alkyl-lithiumverbindingen.

Goede resultaten worden vooral behaald wanneer komponent B tevens nog een of meer elektronendonoren (Lewis-basen) omvat, zoals ethylben-  
zooat, isopropylalcohol, methylparatoluaat, dekanol, polymethylhydro-  
5 siloxaan.

Indien gewenst, kan aan komponent B eveneens een chloride toegevoegd worden.

De componenten van katalysatorsystemen volgens de uitvinding kunnen apart of in combinatie aan de reaktor toegevoerd worden. Een  
10 beter resultaat wordt echter verkregen wanneer men de componenten A en B apart aan de reaktor toevoert. Wanneer de componenten A en B apart aan de reaktor toegevoerd worden, is het op zich niet belangrijk in welke volgorde dit gebeurt.

Wat betreft het mengen van de bestanddelen van komponent A verdient het met name bij een fabrieksmatig uitgevoerd polymerisa-  
15 tieproces aanbeveling eerst de magnesium- met de eventuele halogeen-verbindingen en/of de aluminiumverbinding te mengen alvorens hen in kontakt te brengen met de overgangsmetaalverbinding(en), omdat dit het stroomlijnen van het fabrieksproces ten goede komt. Het verdient aan-  
20 beveling de menging van de magnesiumverbinding met de eventuele halogeenverbinding en/of de aluminiumverbinding te doen plaatsvinden bij een temperatuur lager dan 100°C, in het bijzonder beneden 75°C, meer in het bijzonder beneden 50°C. In het algemeen zal de temperatuur niet beneden -60°C komen.

25 Wat betreft komponent B, hier is men vrij de eventuele mengvolgorde der bestanddelen te bepalen zonder dat dit tot significante teruggang van de katalysatorwerking aanleiding geeft.

Zowel voor komponent A als voor komponent B geldt, dat de aan- of afwezigheid van monomeer(eren) tijdens het mengen van de katalysatorbestanddelen van weinig invloed is op de katalysatorwerking.  
30

Het is ook mogelijk naast de componenten A en B een derde katalysatorcomponent aan de reaktor te doseren. Deze derde komponent kan een (organo)aluminiumverbinding, een chloride en/of een electro-  
nendonor zijn, in het bijzonder een chloride van aryl of alkyl of een  
35 element uit de groepen 3a en 4a van het Periodiek Systeem, of een

8700322

organoaluminiumchloride. Deze derde component kan direkt aan de reaktor gedoseerd worden, of bij voorbeeld aan de monomerentoevoer.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op polymeren die verkregen zijn onder gebruikmaking van een katalysator volgens de uitvinding. Deze polymeren omvatten etheen, een of meer 1-alkenen met 3 tot 18 koolstofatomen in een hoeveelheid van 0 tot 15 mol-% betrokken op het totale polymeer, en een of meer diënen met ten minste 7 koolstofatomen in een hoeveelheid van 0 tot 10 mol-% betrokken op het totale polymeer. In het bijzonder hebben polymeren waarin de diënen ten minste twee niet-gekonjugeerde dubbele bindingen die onder invloed van overgangsmetaalkatalysatoren gepolymeriseerd kunnen worden, bevatten en waarin de hoeveelheid diënen niet hoger is dan 0,1 mol-% betrokken op het totale polymeer, goede eigenschappen.

Polymeren volgens de uitvinding kunnen de gebruikelijke toeslagstoffen, zoals stabilisatiemiddelen, glijmiddelen, e.d. bevatten, en ook bijvoorbeeld vernetters en vulstoffen.

Polymeren verkregen met een katalysator volgens de uitvinding, beschikken over de gebruikelijke, in de markt gevraagde eigenschappen, zoals een voldoende hoog molekulgewicht (lage smeltindex) en een goede verwerkbaarheid. Er kunnen vlakfolies en blaasfolies uit vervaardigd worden met goede mechanische en optische eigenschappen en ook de rheologische en laseigenschappen voldoen aan de normale vereisten. Ook zijn de polymeren geschikt voor vele andere gebruikelijke toepassingen, b.v. spuitgieten en rotatiegieten.

De polymerisatie kan volgens op zichzelf bekende wijze worden uitgevoerd, zowel batchgewijs als continu. In het algemeen voegt men de van te voren bereide katalysatorcomponenten in zodanige hoeveelheden toe dat de hoeveelheid titaan in het polymerisatiemedium 0,0001 tot 4 mmol/l, bijvoorkeur 0,0005 tot 0,5 mmol/l en meer in het bijzonder 0,001 tot 0,05 mmol/l bedraagt.

Als verdeelmiddel, zowel bij de bereiding van de katalysator als voor de uitvoering van de polymerisatie, kan men elke vloeistof gebruiken die inert is ten opzichte van het katalysatorsysteem, bijvoorbeeld een of meer verzadigde, rechte of vertakte alifatische koolwaterstoffen, zoals butanen, pentanen, hexanen, heptanen, penta-

8790322

methylheptaan of aardoliefracties, zoals lichte of gewone benzine, isopar, naphta, kerosine, gasolie. Aromatische koolwaterstoffen, bijvoorbeeld benzeen of toluen zijn wel bruikbaar maar zowel vanwege de kostprijs als uit veiligheidsoverwegingen zal men dergelijke oplosmid-  
5 delen bij de produktie op technische schaal in het algemeen niet gebruiken. Bij voorkeur gebruikt men daarom bij polymerisaties op technische schaal de goedkope alifatische koolwaterstoffen respectievelijk mengsels daarvan, zoals die door de petrochemische industrie in de handel worden gebracht, als oplosmiddel. Voorbehandelingen van  
10 dergelijke oplosmiddelen, bijvoorbeeld droging of zuivering zijn vaak nodig. De gemiddelde vakman is daartoe zonder meer in staat. Ook cyclische koolwaterstoffen, zoals cyclohexaan en decaline zijn uiteraard te gebruiken als oplosmiddel.

Bij voorkeur wordt de polymerisatie uitgevoerd bij temperaturen boven 110°C, vooral boven 135°C, en meer in het bijzonder bij  
15 temperaturen boven 150°C. De temperatuur zal uit praktische overwegingen in het algemeen niet hoger zijn dan 300°C.

De bij de polymerisatie verkregen polymeeroplossing kan men volgens op zichzelf bekend wijze opwerken, waarbij in het algemeen in  
20 enigerlei fase van de opwerking de katalysator wordt gedesactiveerd. De desaktivering kan volgens op zichzelf bekende wijze worden uitgevoerd. De katalysatoren volgens de onderhavige uitvinding zijn dermate actief dat de hoeveelheid katalysator in het polymeer, met name het  
25 gehalte aan overgangsmetaal, zo laag is, dat verwijdering van katalysatorresten achterwege kan blijven. Uiteraard kan men indien dat wenselijk wordt geacht het polymeer aan een wasbehandeling onderwerpen om het restgehalte aan katalysatorbestanddelen nog verder te  
verlagen.

De polymerisatie kan onder atmosferische druk, maar ook bij  
30 verhoogde druk tot omstreeks 1000 bar, of zelfs nog hogere druk discontinu of continu worden uitgevoerd. Door de polymerisatie onder druk uit te voeren kan men de opbrengst aan polymeer verder verhogen, hetgeen mede kan bijdragen tot bereiding van een polymeer met zeer lage gehalten aan katalysatorresten. Bij voorkeur polymeriseert men  
35 onder drukken van 1-200 bar, en meer in het bijzonder van 10-100 bar.

8700322

Drukken boven 100 bar leiden al spoedig tot technologische bezwaren. Veel hogere drukken van 1000 bar en meer kunnen echter worden gebruikt als men de polymerisatie uitvoert in z.g. hoge druk reactoren.

- 5 Men kan bij de onderhavige werkwijze op zichzelf bekende modificaties toepassen. Zo kan men bijvoorbeeld het molecuulgewicht regelen door toevoeging van waterstof of andere daarvoor gebruikelijke modificeermiddelen. Men kan de polymerisatie ook in meer hetzij
- 10 parallel, hetzij in serie geschakelde trappen uitvoeren, waarin men desgewenst verschillende katalysatorsamenstellingen, temperaturen, verblijftijden, drukken, waterstofconcentraties enz. toepast. Bijvoorbeeld kan men produkten bereiden met een brede molecuulgewichtsverdeling door in de ene trap de omstandigheden, bijvoorbeeld druk, temperatuur en waterstofconcentratie zodanig te kiezen dat een
- 15 polymeer met een hoog molecuulgewicht ontstaat, terwijl men de omstandigheden in een andere trap zo kiest dat een polymeer met een lager molecuulgewicht ontstaat.

De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van enige voorbeelden, zonder daartoe echter beperkt te zijn.

- 20 In een dubbelwandige autoclaaf met een inhoud van 2 liter werd een aantal continue polymerisaties uitgevoerd. De autoclaaf werd daartoe geheel gevuld met benzine die over moleculaire zeven was gezuiverd. In een absorbeur werden etheen en desgewenst waterstof in gezuiverde benzine opgelost. Copolymerisaties werden uitgevoerd door aan de etheen
- 25 en desgewenst waterstof bevattende benzinstroom octeen-1 toe te voeren. De reaktortemperatuur werd op 185°C ingesteld met de mantelverwarming van de autoclaaf en gedurende de polymerisatie op de gewenste waarde gehouden, waarbij eventueel gekoeld werd. De druk in de reaktor werd zo ingesteld dat deze geheel met vloeistof gevuld
- 30 bleef.

De katalysatorcomponenten werden gedurende de verblijftijd in de toevoerleidingen voorgemengd en apart de reaktor ingepompt. De verblijftijd was ongeveer 5 minuten. Het polymeer werd gewonnen, eventueel gestabiliseerd, gedroogd en gewogen. De activiteit  $\alpha$  van het

8700322

katalysatorsysteem wordt uitgedrukt als g PE per min.mol etheen/l. De smeltindex (M.I.) van het polymeer, uitgedrukt in dg/min, werd bepaald volgens ASTM D 1238, cond. E. De melt flow ratio (MFR) werd berekend als het quotiënt van de smeltindex volgens ASTM D 1238, cond. F en de  
 5 smeltindex volgens ASTM D 1238, cond. E. De dichtheid, uitgedrukt in kg/dm<sup>3</sup>, werd gemeten volgens ASTM D 1505.

#### Voorbeeld I

Etheen en waterstof werden aan de reaktor gedoseerd in hoeveelheden van 1325 g/hr, resp. 9 mg/hr en 1-okteen in een  
 10 hoeveelheid van 760 g/hr. De bezinestroom bedroeg 8,3 l/hr. Aan de benzinetoevoer werd isopropylchloride gedoseerd in een hoeveelheid van 0,10 mmol/l. Komponent A werd bereid door aan de toevoerleiding naar de reaktor achtereenvolgens sesquiethylaluminium (SEAC, Et<sub>1,5</sub>AlCl<sub>1,5</sub>), ethylbutylmagnesium (EBM) en tetrabutoxytitaan (TBT) te doseren in  
 15 hoeveelheden als aangegeven in tabel 1. Daarnaast werd via een aparte toevoerleiding diethylaluminiumalkoxide (DEALOX) als komponent B gedoseerd. Het effect van de aanwezigheid van komponent B wordt in tabel 1 zichtbaar gemaakt.

T A B E L 1

20 nr.	komponent A			komponent B	$\alpha$	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC	EBM	TBT	DEALOX				
	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l				
	1	0,30	0,06	0,03	0,10	833		
	2	0,25	0,05	0,03	0,20	685	1,3	31,5 925
25	3	0,25	0,05	0,03	0,30	596	0,9	32,6

#### Vergelijkend voorbeeld 1

Voorbeeld I werd herhaald, echter nu in afwezigheid van komponent B. het resultaat staat in tabel 2 (exp. nr. 1, 2 en 3).

8700322



T A B E L 3

exp. nr	komponent A			komponent B	$\alpha$	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC	EBM	TBT	DEALOX				
	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L				
5	1	0,40	0,10	0,01	0	700		
	2	0,40	0,10	0,01	0,05	983	3,6	29,5
	3	0,40	0,10	0,01	0,10	983	4,1	31,3
	4	0,40	0,10	0,01	0,15	983	4,3	31,2
	5	0,40	0,10	0,01	0,20	1170		
10	6	0,40	0,10	0,01	0,25	1069	5,0	30,7
	7	0,40	0,10	0,01	0,30	1053	5,1	32,3

Vergelijkend voorbeeld 4

Voorbeeld II werd herhaald, echter nu in afwezigheid van komponent B.

15

T A B E L 4

exp. nr.	komponent A			komponent B	$\alpha$	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC	EBM	TBT	-				
	mmol/L	mmol/L	mmol/L					
	1	0,30	0,10	0,008	0	(0)		
20	2	0,30	0,10	0,010	0	786		
	3	0,28	0,06	0,015	0	933		
	4	0,28	0,06	0,020	0	1020		
	5	0,28	0,06	0,025	0	1265	2,8	29,8

Voorbeeld III

25 Illustreert het effect van de aanwezigheid van komponent B op de aktiviteitsverhoging als gevolg van een toenemend TBT-gehalte, onder polymerisatieomstandigheden als in voorbeeld II. Uit dit voorbeeld, vergeleken met vergelijkend voorbeeld 4, blijkt dat de hoeveelheid overgangsmetaalverbinding die benodigd is voor het bereiken van  
30 een bepaalde aktiviteit, aanzienlijk verminderd is. Ook wordt duid-

8700322

Lijk dat bij dezelfde hoeveelheid overgangsmetaal een aanzienlijke aktiviteitsverhoging wordt bereikt.

TABEL 5

5	exp. nr.	komponent A			komponent B	$\alpha$	M.I.	M.F.R.	d
		SEAC mmol/L	EBM mmol/L	TBT mmol/L	DEALOX mmol/L				
	1	0,40	0,10	0,010	0,10	983	3,6	29,5	
	2	0,28	0,06	0,015	0,10	1229	2,9	28,9	
	3	0,28	0,06	0,020	0,10	1391			
10	4	0,35	0,08	0,020	0,10	1403	3,8	32,1	
	5	0,35	0,08	0,025	0,10	1798			
	6	0,35	0,08	0,030	0,10	1940	3,7	34,2	
	7	0,32	0,08	0,008	0,20	982	4,9	29,8	
	8	0,28	0,06	0,010	0,20	1166	3,3	30,3	
15	9	0,28	0,06	0,015	0,20	1224	3,6	30,5	920
	10	0,28	0,06	0,020	0,20	1357			
	11	0,28	0,06	0,025	0,20	1520			
	12	0,30	0,06	0,030	0,20	1660			
	13	0,40	0,10	0,010	0,30	1053	5,1	32,3	
20	14	0,28	0,06	0,015	0,30	1152			
	15	0,28	0,06	0,020	0,30	1317	3,0	31,3	

Voorbeeld IV en vergelijkend voorbeeld 5

Aan de reaktor werd 1325 g/hr etheen, 760 g/hr 1-okteen, 9 mg/hr waterstof en 8,3 l/hr benzine toegevoerd. De etheentoevoer werd 25 voorzien van 0,10 mmol/L isopropylchloride. Als overgangsmetaalverbinding werd een mengsel toegepast. Tabel 6. Exp. nr. 1 is ter vergelijking.

8700322



TABEL 6

exp. nr.	komponent A			komponent B	$\alpha$	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC	EBM	TBT	DEALOX				
			TiCl <sub>4</sub>					
	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l				
5								
1	0,19	0,07	0,03 0,01	0	761	1,5	31,1	924
2	0,19	0,07	0,03 0,01	0,20	1196			
10								
3	0,19	0,05	0,03 0,01	0,20	985	1,2	34,9	
4	0,19	0,05	0,03 0,01	0,30	852	1,0	35,4	926

Voorbeeld V en vergelijkend voorbeeld 6

- 15 Aan de reaktor werd 1731 g/hr etheen, 2000 g/hr 1-okteen, 54 mg/hr waterstof en 9,4 l/hr benzine gedoseerd, en aan de etheenstroom 0,10 mmol/l isopropylchloride. Als komponent B werd diethylaluminium-dimethylethylsiloxide (DADS) gebruikt. Tabel 7. Exp. nr. 1 is ter vergelijking.

20

TABEL 7

exp. nr.	komponent A			komponent B	$\alpha$	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC	EBM	TBT	DADS				
	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l				
1	0,30	0,09	0,04	0	1141			
25								
2	0,30	0,09	0,04	0,10	1530	3,4	35,4	906
3	0,30	0,09	0,04	0,20	1923			
4	0,30	0,09	0,04	0,30	2040			

8700322

C O N C L U S I E S

1. Katalysatorsysteem, geschikt voor het (co)polymeriseren van etheen en eventueel ondergeschikte hoeveelheden 1-alkenen en/of diënen bij zodanige temperaturen dat het gevormde copolymeer in oplossing gaat, te bereiden door ten minste twee componenten A en B met elkaar te combineren, welke componenten omvatten:
- 5
- A: een of meer magnesiumverbindingen, een of meer aluminiumverbindingen, een of meer overgangsmetaalverbindingen en eventueel een of meer halogeenverbindingen, in een zodanige hoeveelheid dat de atoomverhouding van halogeen tot magnesium
- 10
- ten minste gelijk aan 2 is, de atoomverhouding van aluminium tot overgangsmetaal ten minste gelijk aan 3 is, de atoomverhouding van aluminium tot magnesium ten minste gelijk aan 1 is, en de atoomverhouding magnesium tot overgangsmetaal ten minste gelijk aan 0,5 is,
- 15
- B: een of meer organoaluminiumverbindingen met de algemene formule  $R_m^1 Al X^{3-m}$ , waarin de symbolen  $R^1$  gelijk of verschillend zijn en een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen en de symbolen  $X^1$  gelijk of verschillend zijn en een waterstofatoom, een groep met de algemene formule
- 20
- $-NR^2_2$  (met  $R^2$  een koolwaterstofrest met 1-10 koolstofatomen), een groep met de algemene formule  $-OR^3$  (met  $R^3$  een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen of een groep met de algemene formule  $-Si(R^4)_3$ , waarin de symbolen  $R^4$  gelijk of
- 25
- verschillend zijn en een waterstofatoom en/of een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen) voorstellen, en  $0 < m < 3$ , of een groep met de algemene formule  $-[OAl(R^5)]_n - OAlR^5_2$ , waarin de symbolen  $R^5$  gelijk of
- 30
- verschillend zijn en een koolwaterstofrest met 1-10 koolstofatomen voorstellen en  $n > 0$ , welke twee componenten apart of in combinatie rechtstreeks aan het polymerisatievat worden toegevoerd in een zodanige hoeveelheid dat de atoomverhouding van het aluminium afkomstig uit component B tot het aluminium afkomstig uit component A tenminste gelijk aan 0,1 is.

8700322

2. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat in komponent A de atoomverhouding halogeen tot magnesium ten minste gelijk aan 3 is.
3. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat in komponent A de atoomverhouding van de som van aluminium tot overgangsmetaal ten minste gelijk aan 5 is.
4. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat de atoomverhouding van het aluminium afkomstig uit komponent B tot het aluminium afkomstig uit komponent A ten minste gelijk aan 0,2 is.
5. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat de overgangsmetaalverbinding(en) van komponent A een of meer titaanverbinding(en) is/zijn.
6. Katalysatorsysteem volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de titaanverbinding behoort tot verbindingen met de algemene formule  $Ti(OR^6)_{4-p}X^2_p$  en/of  $Ti(OR^7)_{3-q}X^3_q$ , waarin de symbolen  $R^1$  en  $R^2$  gelijk of verschillend zijn en koolwaterstofresten met 1-20 koolstofatomen voorstellen,  $X^2$  en  $X^3$  halogeenatomen,  $0 < p < 4$  en  $0 < q < 3$ .
7. Katalysatorsysteem volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de titaanverbinding een titaanzuurester is.
8. Katalysatorsysteem volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de titaanverbinding tetrabutoxytitaan is.
9. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1-8, met het kenmerk, dat de magnesiumverbinding van komponent A behoort tot de verbindingen met de algemene formule  $R^8_rMgX^4_{2-r}$ , waarin  $R^8$  een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstelt en  $X^4$  een halogeenatoom of een alkoxygroep, en  $0 < r < 2$ .
10. Katalysatorsysteem volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de magnesiumverbinding ten minste één aan het magnesiumatoom gebonden koolwaterstofrest bevat.
11. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-10, met het kenmerk, dat de aluminiumverbinding van komponent A behoort tot de verbindingen met de algemene formule:  $R^9_sAl X^5_{3-s}$ , waarin de symbolen  $R^9$  gelijk of verschillend zijn en een koolwaterstofrest met 1-20 koolstofatomen voorstellen,  $X^5$  een halogeenatoom voorstelt en  $0 < s < 3$ .

12. Katalysatorsysteem volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de organo-aluminiumverbinding van component A sesquiethylaluminiumchloride, diethylaluminiumchloride en/of ethylaluminiumdichloride is.
- 5 13. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat component A tevens een of meer halogeenverbindingen omvat.
14. Katalysatorsystemen volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de halogeenverbindingen chloriden zijn.
15. Katalysatorsysteem volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de  
10 chloriden waterstof-, alkyl-, acyl-, arylchloride, en/of chloriden van elementen van de groepen 3a en 4a van het Periodiek Systeem zijn.
16. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-15, met het kenmerk, dat de componenten A en/of B tevens een of meer elektronendonoren  
15 omvatten.
17. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-16, met het kenmerk, dat de aluminiumverbinding van component B een dialkylaluminiumalkoxide is.
18. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-16, met het kenmerk, dat  
20 de aluminiumverbinding van component B een alkylaluminoxaan is.
19. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-16, met het kenmerk, dat aluminiumverbinding van component B een alkylsiloxalaan is.
20. Katalysatorsysteem volgens conclusies 1-19, met het kenmerk, dat  
25 component B naast de organoaluminiumverbinding nog een of meer andere metaalalkylen omvat.
21. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1-20, met het kenmerk, dat naast component A en component B nog een derde katalysatorcomponent aanwezig is.
- 30 22. Katalysatorsysteem volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat de derde katalysatorcomponent een chloride is.
23. Katalysatorsysteem volgens conclusie 1-22, met het kenmerk, dat van component A de titaanverbinding een titaanzuurester en de aluminiumverbinding een alkylaluminiumhalogenide en van component B  
35 de aluminiumverbinding alkylaluminoxaan, dialkylaluminiumalkoxide,

0700322

- een alkylsiloxalaan en/of een mengsel van deze met een elektronen-  
donor is, en dat een chloride van alkyl, acyl, aryl en/of elemen-  
ten uit de groepen 3a en 4a van het Periodiek Systeem aanwezig is,  
dat vóór of gelijktijdig met komponent A aan het polymerisatievat  
5 wordt toegevoerd.
24. Werkwijze voor de bereiding van een katalysator volgens conclusies  
1-23, met het kenmerk, dat men de magnesiumverbinding, de even-  
tuele halogeenvbinding en de aluminiumverbinding met elkaar  
mengt alvorens men de overgangsmetaalverbinding(en) toevoegt.
- 10 25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat men de  
menging uitvoert bij een temperatuur beneden 125°C.
26. Werkwijze voor het (co)polymeriseren van etheen en eventueel  
ondergeschikte hoeveelheden 1-alkenen en/of diënen, met het ken-  
merk, dat men onder gebruikmaking van een katalysator volgens  
15 conclusies 1-23 polymeriseert bij een temperatuur boven 110°C.
27. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat men polymeri-  
seert bij een temperatuur boven 135°C.
28. Polymeer, verkregen door een werkwijze volgens conclusies 26 en  
27.
- 20 29. Voorwerp, vervaardigd uit een polymeer volgens conclusie 28.