



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 161324

(51) Int. Cl.⁸ C 08 F 4/64, 10/06

- (21) Patentsøknad nr. **832267**
- (22) Inngivelsesdag 22.06.83
- (24) Løpedag 22.06.83
- (62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.
- (71)(73) Søker/Patenthaver **BP CHIMIE S.A.,**
Tour Neptune, La Défense 1,
20, place de Seine,
F-92400 Courbevoie,
Frankrike.
- (86) Internasjonal søknad nr. -
- (86) Internasjonal inngivelsesdag -
- (85) Videreføringsdag -
- (41) Alment tilgjengelig fra 27.12.83
- (44) Utlegningsdag 24.04.89
- (72) Oppfinner **JEAN CLAUDE BAILLY, Martigues,**
Frankrike.
- (74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.
- (30) Prioritet begjært 24.06.82, FR, nr. 8211056.
- (54) Oppfinnelsens benevnelse **POLYMERISERINGSKATALYSATORER, FREMGANGSMÅTE
FOR DERES FREMSTILLING OG ANVENDELSE AV DEM
VED POLYMERISERING AV PROPYLEN.**
- (57) Sammendrag **Katalysatorer egnet for polymerisering og kopolymerisering
av propylen med andre alfaolefiner omfatter en bærer
hovedsakelig bestående av magnesiumklorid og eventuelt
et klorert aluminiumderivat og forekommer i form av
kuleformede partikler med vektmidlere diameter mellom
10 og 100 mikrometer og en partikkelstørrelsesfordeling
slik at forholdet mellom vektmidlere diameter og antalls-
midlere diameter er mindre enn eller lik 3, idet bæreren
er blitt behandlet med en elektron-donor-forbindelse valgt
blant aromatiske etere og aromatiske syreestere og som
etter impregnering med titantetraklorid omfatter 0,5 til
3% atomer titan pr. atom magnesium.**
- Fremstilling og anvendelse av katalysatoren er beskrevet.
- (56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) off. skrift nr. 2942829,
USA (US) patent nr. 4250288.**

Foreliggende oppfinnelse vedrører katalysatorer for polymerisering og kopolymerisering av propylen, under medianvendelse av en kokatalysator, og det særegne ved katalysatorene i henhold til oppfinnelsen er at de omfatter en bærer inneholdende hovedsakelig a) magnesiumklorid eller magnesiumklorid som inneholder et klorert derivat av aluminium, samt b) en elektrondonorforbindelse, men uten innhold av produkter omfattende Mg-C bindinger, idet bæreren har en densitet fra 1,2 til 2,1 g/cm³ og har et spesifikt overflateareal (BET) mellom 20 og 60 m²/g, idet katalysatoren forekommer i form av kuleformede partikler med en vektmidlere diameter, D_m, mellom 10 og 100 mikrometer og en partikkelstørrelsesfordeling slik at forholdet mellom vektmidlere diameter, D_m, og antallsmidlere diameter, D_n, er høyst 3, idet bæreren er blitt behandlet med en elektron-donor-forbindelse valgt blant aromatiske etere og estere av en aromatisk syre og inneholder etter impregnering med titantetraklorid 0,5 til 3% titanatomer pr. magnesiumatom tilstede i bæreren idet det eventuelt aluminiumholdige magnesiumklorid er oppnådd ved omsetning mellom en eventuelt aluminiumholdig organisk magnesiumforbindelse og et alkylklorid i oppløsning i et flytende hydrokarbon, foretrukket i nærvær av en elektrondonorforbindelse.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av de nevnte katalysatorer, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at bæreren ved en temperatur på mellom 20 og 50°C behandles med elektron-donorforbindelsen anvendt i en mengde på mellom 0,06 og 0,2 mol elektron-donorforbindelse pr. mol magnesiumkloridholdig bærer og at impregneringen av bæreren med titan-tetraklorid gjennomføres mellom 80 og 100°C.

Oppfinnelsen vedrører også en anvendelse av de nevnte katalysatorer hvor polymeriseringen eller kopolymeriseringen av propylen gjennomføres i nærvær av en kokatalysator med formel Al(R₇)₃ hvori R₇ er et alkylradikal med 2 til 12 karbonatomer.

161324

2

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Det er kjent at polymeriserings- og kopolymeriseringskatalysatorer for α -olefiner, kjent som "Ziegler-Natta"-katalysatorer, oppnås ved kombinasjon av overgangsmetall-forbindelser hørende til gruppe IV, V eller VI i det periodiske system med minst en organo-metallisk forbindelse med gruppe I til III i det periodiske system.

Det er også kjent at egenskapene av disse katalysatorer sterkt kan påvirkes når overgangsmetall-forbindelsen anvendes samme med en fast mineral-forbindelse som kan være samutfelt med overgangsmetall-forbindelsen eller som anvendes som bærer for overgangsmetall-forbindelsen.

Som mineral-forbindelse som fordelaktig kan anvendes som bærer kan oksydene av magnesium og titan, aluminiumsilikat, magnesiumkarbonat og magnesiumklorid nevnes.

Ved denne teknikk med en katalysator på en bærer har egenskapene av bæreren på den ene side og fremstillingsprosessen for katalysatoren (avsetning av overgangsmetall-forbindelsen) på den annen side en meget stor betydning for egenskapene av katalysatoren.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en understøttet katalysator hvor bæreren hovedsakelig består av magnesiumklorid med spesifikke egenskaper, med et innhold av titan kjent for sine katalytiske egenskaper ved polymerisering og kopolymerisering av α -olefiner.

Bæreren for katalysatoren består således av partikler hovedsakelig basert på magnesiumklorid, idet disse partikler med detaljert har følgende egenskaper:

- partiklene har en kuleform definert ved det forhold at hvis D og d er henhv. den store og lille diameter for partiklene er $D:d$ høyst lik 1,3;
- partiklene har en vektmidlere diameter, D_m , mellom 10 og 100 mikrometer;
- partikkelstørrelsesfordelingen for partiklene er slik at forholdet $D_m:D_n$ mellom vektmidlere diameter, D_m , og antallsmidlere diameter, D_n , er høyst 3, f.eks. mellom 1,1 og 2,5, og foretrukket er partikkelstørrelsesfordelingen av partiklene meget snever og slik at forholdet $D_m:D_n$ er mellom 1,1 og 1,5, og videre er der nesten fullstendig fravær av partikler med en diameter større enn $2 \times D_m$ eller mindre enn $0,2 \times D_m$, idet partikkelstørrelsesfordelingen foretrukket er slik at mer enn 90 vekt% av partiklene i hver porsjon er i området $\pm 10\%$ av den vektmidlere diameter, D_m ;
- overflaten av partiklene kan være svakt oppruglete som overflaten av et bringebær, men er foretrukket meget glatt;
- det spesifikke overflateareal av partiklene er mellom 20 og 60 m^2/g (BET);
- densiteten av partiklene er mellom omtrent 1,2 og 2,1 g/cm^3 , og
- partiklene består hovedsakelig av magnesiumklorid med et eventuelt innhold av et klorert derivat av aluminium, idet atomforholdet Cl/Mg henholdsvis $\text{Cl}/(\text{Mg} + 3/2 \cdot \text{Al})$ er mer eller mindre lik 2, videre inneholder partiklene ingen produkter omfattende Mg-C-bindinger, men inneholder en liten mengdeandel av en elektrondonor-forbindelse.

161324

4

Bærerne difinert på denne måte kan fremstilles spesielt ved å omsette en organomagnesium-forbindelse med et alkylklorid, i nærvær av en elektrondonor-forbindelse. Som organomagnesium-forbindelse kan man velge enten et produkt med formel R_1MgR_2 , eller et addisjonskompleks med formel $R_1MgR_2 \cdot xAl(R_3)_3$, hvori R_1 , R_2 og R_3 er like eller forskjellige alkylradikaler med 2 til 12 karbonatomer og x er mellom 0,001 og 10, foretrukket mellom 0,01 og 2. Som alkylklorid velges et alkylklorid med formel R_4Cl hvori R_4 er et sekundært eller foretrukket et tertiært alkylradikal med 3 til 12 karbonatomer. Elektrondonor-forbindelsen som anvendes er en organisk forbindelse som omfatter minst et atom av oksygen, svovel, nitrogen og/eller fosfor. Den kan velges blant en lang rekke produkter som aminer, amider, fosfiner, sulfoksyder, estere, sulfoner eller etere. Blant elektrondonor-forbindelser kan spesielt velges et alifatisk eteroksyd med formel R_5-O-R_6 hvori R_5 og R_6 er like eller forskjellige alkylradikaler med 1 til 12 karbonatomer.

De forskjellige reaksjons-komponenter som inngår ved fremstillingen av bærerne som definert i det foregående bør anvendes under følgende betingelser:

- det molare forhold R_4Cl/R_1MgR_2 er foretrukket mellom 1,95 og 2,2;
- det molare forhold $R_4Cl/R_1MgR_2 \cdot xAl(R_3)_3$ er foretrukket mellom 1,95 $(1 + 3/2 \cdot x)$ og 2,2 $(1 + 3/2 \cdot x)$;
- det molare forhold mellom elektrondonor-forbindelsen og organomagnesium-forbindelsen $(R_1MgR_2 \cdot xAl(R_3)_3)$ er mellom 0,01 og 2 og foretrukket mellom 0,01 og 1;
- reaksjonen mellom organomagnesium-forbindelsen og den klorerte organiske forbindelse foregår under omrøring i et flytende hydrokarbon ved en temperatur på mellom 5 og

80°C og foretrukket mellom 35 og 80°C, foretrukket i nærvær av en av de nevnte elektrondonor-forbindelsen.

Fremstillinge av katalysatorene fra de således definerte bærere omfatter to trinn, nemlig:

- a) behandling av bæreren ved hjelp av en elektrondonor-forbindelse som er en aromatisk syreester eller en aromatisk eter,
- b) impregnering av den således behandlede bærer ved hjelp av titan-tetraklorid.

I det første trinn er mengden av anvendt elektrondonor-forbindelse mellom 0,06 og 0,2 mol elektrondonor pr. mol magnesiumkloridholdig bærer og den temperatur som anvendes er mellom omtrent 20 og 50°C.

I det annet trinn impregneres bæreren med titan-tetraklorid som kan anvendes i ren tilstand eller i oppløsning i flytende hydrokarbon. Mengden av $TiCl_4$ må være tilstrekkelig slik at 0,5 til 3% titanatomer pr. magnesiumatom tilstede i bæreren blir fiksert til bæreren. Impregneringstemperaturen er mellom omtrent 80 og 100°C. Det oppnådde katalysator vaskes flere ganger med et flytende hydrokarbon.

Katalysatorene i henhold til oppfinnelsen består av partikler hvor fysikalske egenskaper som kuleform, overflateutseende, vektmidlere diameter og partikkelstørrelses-fordeling som definert ved forholdet $D_m:D_n$, er mer eller mindre identisk med de tilsvarende for magnesiumklorid-bærerpartiklene som de skriver seg fra.

I henhold til en kjent metode anvendes disse katalysatorer ved polymerisering av α -olefiner i forbindelse med en kokatalysator. Denne kombinasjon mellom katalysator og kokatalysator utgjør det som her benevnes "katalysatorkomplekset".

Kokatalysatoren er generelt en organoaluminium-forbindelse med formel $Al(R_7)_3$ hvori R_7 hvori R_7 er et alkylradikal med 2 til 12 karbonatomer. Den anvendes foretrukket i kompleks-dannet tilstand med en elektrondonor-forbindelse, f.eks. av aromatisk syreester-type. Det molare forhold mellom elektrondonor-forbindelse og organo-aluminiumforbindelse er mellom 0,1 og 0,5 og er foretrukket omtrent 0,3. En utilstrekkelig mengde av denne elektrondonor-forbindelse nedsetter stereospesifisiteten av "katalysator-komplekset" og en for stor mengde av denne elektrondonor-forbindelse svekker aktiviteten av "katalysator-komplekset".

De relative molare mengder av organoaluminium-forbindelse i forhold til titan-forbindelse som anvendes varierer innen meget vide grenser. F.eks. kan atomforholdet Al:Ti variere mellom 1 og 200.

"Katalysator-komplekset" kan fremstilles ved enkel blanding av katalysator og ko-katalysator. Det kan anvendes en polymerisering i suspensjon i et flytende hydrokarbon eller i den flytende monomer. Det er imidlertid mulig, spesielt hvis det er ønskelig å anvende det nevnte "katalysator-kompleks" ved en tørr polymerisering eller kopolymerisering, å gjennomføre en belegning av det nevnte "katalysator-kompleks" ved forpolymerisering. Denne forpolymerisering må gjennomføres i suspensjon i et flytende hydrokarbonmedium inntil det oppnådde produkt omfatter 0,1 til 10 g polymer eller kopolymer pr. milligram-atom titan. Prosessen kan så fortsettes enten i suspensjon i et flytende hydrokarbonmedium eller i tørr tilstand inntil prepolymeren som oppnås inneholder omtrent 10 til 500 g polymer eller kopolymer pr. milligram-atom titan.

Det er viktig å bemerke at når man anvender bæreren og katalysatorene som beskrevet i det foregående er utviklingen av hver partikkel under forpolymeriseringen og deretter under polymeriseringen eller kopolymeriseringen fullstendig regulær slik at man oppnår polymer- eller kopolymer-pulveret med dimensjoner som er mer eller mindre proporsjonale med dimensjonene for bærerpartiklene og katalysator-partiklene.

Fremgangsmåte for å bestemme den vektmidlere diameter (Dm) og den antallsmidlere diameter (Dn) av partiklene av magnesium-klorid-bærer eller katalysator

Ved oppfinnelsen måles den vektmidlere diameter (Dm) og den antallsmidlere diameter (Dn) av partiklene av magnesium-klorid-bærer eller katalysator ved hjelp av mikroskopisk iakttagelse ved hjelp av OPTOMAX billed-analysator (Micro-Measurements Ltd., Storbritannia). Måleprinsippet består i at man fra forsøks-undersøkelser ved optisk mikroskopi av en populasjon av partikler oppnår en tabell av frekvenser som gir antallet (n_i) av partikler som hører til hver kategori (i) av diametre, idet hver kategori (i) er karakterisert ved en mellomliggende diameter (d_i) liggende mellom grensene for den nevnte kategori. I henhold til fransk standard NF X 11-630 av juni 1981 gis Dm og Dn ved hjelp av de følgende formler:

$$\text{vektmidlere diameter: } D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3}{\sum n_i (d_i)^2}$$

$$\text{antallsmidlere diameter: } D_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

Forholdet Dm:Dn karakteriserer partikkelstørrelsesfordelingen og omtales enkelte ganger som "bredden av partikkelstørrelsesfordelingen".

Målingen ved hjelp av OPTOMAX billedanalysator gjennomføres ved hjelp av et invertert mikroskop som gjør det mulig å undersøke suspensjonene av magnesiumklorid eller katalysatorpartikler ved en forstørrelse mellom 16 x og 200 x. Et televisjons-kamera tar opp bildene som gis av det inverterte mikroskop og overfører dem til en datamaskin som analyserer bildene linje for linje og punkt for punkt på hver linje for å bestemme dimensjonene eller diametrene av partiklene og deretter klassifisere dem.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

1.1 Fremstilling av bæreren

I en glass-reaktor med romfang 1 liter og forsynt med røreverk som roterer med 750 omdr. pr. min. innføres ved vanlig temperatur og under nitrogen 550 ml av en oppløsning av di-butyl-magnesium i n-heksan inneholdende 500 gram-milliatomer magnesium og 51 ml di-isoamyl-eter (250 millimol).

Reaktoren oppvarmes så til 50°C og i løpet av 2 timer helles 115 ml t-butyl-klorid (1050 millimol) inn dråpevis. Ved slutten av denne tilsetning holdes suspensjonen ved 50°C i 2 timer og det oppnådde bunnfall vaskes ved den samme temperatur med n-heksan.

Den således oppnådde bærer inneholder pr. gram-atom magnesium: 2,0 gram-atom klor og 0,011 mol di-isoamyl-eter.

Ved undersøkelse under mikroskopet sees bæreren å være i form av kuleformede partikler (forholdet D:d mellom de store og små akser av partiklene er gjennomsnittlig lik 1,2) med en partikkelstørrelsesfordeling slik at $D_m:D_n=1,2$, med $D_m = 38$ mikrometer. Man finner at mer enn 90 vekt% av partiklene har en midlere diameter mellom 34 og 42 mikrometer. Partiklene har en glatt overflate, et spesifikt overflateareal på 42 m²/g (BET) og en densitet på 1,3 g/cm³.

1.2 Fremstilling av katalysatoren

I en glass-reaktor med romfang 1 liter og forsynt med røreverk som roterer med 250 omdr. pr. min. innføres under nitrogen 500 ml av en suspensjon i n-heksan av bæreren fremstilt i eksempel 1, idet denne suspensjon

inneholder 0,2 gram-atom magnesium. Etter avsetning fjernes den supernatante hydrokarbon-fase. Reaktoren oppvarmes så til 50°C og 2 ml etyl-benzoat (14 millimol) innføres. Suspensjonen holdes under omrøring i 2 timer og deretter innføres 2 mol rent titan-tetraklorid (220 ml). Temperaturen heves til 80°C og denne temperatur holdes i 2 timer. Det oppnådde faststoff vaskes så med n-heksan ved 50°C for å fremstille katalysatoren ferdig for bruk, i form av en suspensjon i n-heksan.

Analyse av katalysatoren viser at den inneholder pr. gram-atom magnesium 2,05 gram-atom klor, 0,014 gram-atom titan, 0,016 mol etyl-benzoat og at den ikke inneholder spor av di-isoamyl-eter.

Den således definerte katalysator er et gulgrått pulver bestående av kuleformede partikler med partikkelstørrelsesfordeling slik at $D_m:D_n = 1,2$, med $D_m = 38$ mikrometer. Det finnes videre at mer enn 90 vekt% av partiklene har en midlere diameter på mellom $D_m \pm 10\%$ idet partiklene har en overflate like glatt som den initiale bærer.

Eksempel 2

2.1 Fremstilling av bæreren

Fremstillingen av bæreren er identisk som i eksempel 1.1, med unntagelse at det anvendes 56 ml (275 millimol) di-isoamyl-eter i stedet for 51 ml (250 millimol) og 120 ml (1100 millimol) t-butyl-klorid i stedet for 115 ml (1050 millimol) dvs. 0,55 mol di-isoamyl-eter og 2,2 mol t-butyl-klorid anvendes pr. mol di-butyl-magnesium.

Den således oppnådde bærer inneholder pr. gram-atom magnesium 2,0 gram-atom klor og 0,015 mol di-isoamyleter.

Ved undersøkelse under mikroskopet sees bæreren å ha form av kuleformede partikler med partikkelstørrelsesfordeling slik at $D_m:D_n = 1,3$, med $D_m = 40$ mikrometer. Det finnes at mer enn 90 vekt% av partiklene har en vektmidlere diameter på mellom 36 og 44 mikrometer. Partiklene har en glatt overflate.

2.2 Fremstilling av katalysatoren

I en glass-reaktor med romfang 1 liter og utstyrt med røreverk som roterer ved 250 omdr. pr. min. innføres under nitrogen 500 ml av en suspensjon i n-heksan av bæreren fremstilt som i eksempel 2.1, inneholdende 200 g-milliatomer magnesium. Etter avsetning fjernes den supernatante hydrokarbon-fase. Reaktoren oppvarmes så til 50°C og 3 ml (21 millimol) etylbenzoat innføres. Suspensjonen holdes under omrøring i 1 time og deretter heves temperaturen til 80°C for å fjerne n-heksan ved hjelp av en nitrogen-strøm. Deretter innføres 3 mol rent TiCl_4 (330 ml) i reaktoren og blandingen holdes under omrøring i 2 timer ved 80°C . Den oppnådde katalysator vaskes med n-heksan ved 50°C til å gi katalysatoren ferdig for bruk i form av en suspensjon i n-heksan.

Analyse av den således oppnådde katalysator viser at den inneholder pr. gram-atom magnesium 2,05 gram-atom klor, 0,030 mol etylbenzoat, 0,020 mol titan og at den ikke inneholder spor av di-isoamyl-eter.

Den således definerte katalysator er et pulver bestående av kuleformede partikler med partikkelstørrelsesfordeling slik at $D_m:D_n = 1,3$ med $D_m = 40$ mikrometer. Det finnes at mer enn 90 vekt% av partiklene har en vektmidlere diameter på mellom 36 og 44 mikrometer. Partiklene har en overflate like glatt som den initiale bærer.

Eksempel 3

Det anvendes i dette eksempel som bærer et pulver basert på magnesiumklorid, bestående av kuleformede partikler med partikkelstørrelses-fordeling slik at $D_m:D_n = 1,1$, med $D_m = 20$ mikrometer. Mer enn 90 vekt% av partiklene i dette pulver har en midlere diameter mellom 18 og 22 mikrometer.

Fremstilling av katalysatoren

Fremstillingen av katalysatoren er identisk med fremstillingen i eksempel 1. En fast katalysator oppnås ferdig for bruk i form av en suspensjon i n-heksan. Den kjemiske analyse av denne katalysator viser at den pr. gram-atom magnesium inneholder 2,00 gram-atom klor, 0,014 gram-atom titan, 0,16 mol etylbenzoat og ikke spor av di-isoamyl-eter.

Denne katalysator består av kuleformede partikler med partikkelstørrelses-fordeling slik at $D_m:D_n = 1,1$ med $D_m = 20$ mikrometer. Det finnes videre at mer enn 90 vekt% av partiklene har en midlere diameter mellom 18 og 22 mikrometer. Partiklene har et overflateutseende identisk med den initiale bærer.

Eksempel 4

Det anvendes som bærer et pulver basert på magnesiumklorid bestående av kuleformede partikler med en snever partikkelstørrelses-fordeling, slik at $D_m:D_n = 1,5$, med $D_m = 30$ mikrometer. Pulveret har en densitet på 1,9 og et spesifikt overflateareal på $46 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET). Overflaten av partiklene er meget glatt.

Fremstilling av katalysatoren

Fremstillingen av katalysatoren er identisk med fremstillingen i eksempel 1. Det oppnås en fast

katalysator ferdig for bruk i form av en suspensjon i n-heksan. Den kjemiske analyse av katalysatoren viser at den pr. gram-atom magnesium inneholder 2,00 gram-atom klor, 0,015 gram-atom titan, 0,018 mol etylbenzoat og ikke noe spor av di-isoamyl-eter.

Denne katalysator består av kuleformede partikler med partikkelstørrelses-fordeling slik at $D_m:D_n = 1,5$ med $D_m = 30$ mikrometer. Partiklene har en overflate like jevn som den opprinnelige bærer.

Eksempel 5

Det anvendes som bærer et pulver basert på magnesiumklorid bestående av kuleformede partikler med snever partikkelstørrelses-fordeling slik at $D_m:D_n = 2,5$, med $D_m = 35$ mikrometer. Dette pulver inneholder mindre enn 0,05 vekt% partikler med diameter mindre enn 7 mikrometer. Det har en densitet på 1,8 og et spesifikt overflateareal på $44 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET). Overflaten av partiklene er jevn.

Fremstilling av katalysatoren

Fremstillingen av katalysatoren foregår identisk med det som fremgår av eksempel 1. Det oppnås en fast katalysator ferdig for bruk, i form av en suspensjon i n-heksan. Den kjemiske analyse av katalysatoren viser at den pr. gram-atom magnesium inneholder 2,05 gram-atom klor, 0,018 gram-atom titan, 0,018 mol etylbenzoat og ikke spor av di-isoamyl-eter.

Katalysatoren består av kuleformede partikler med en partikkelstørrelses-fordeling slik at $D_m:D_n = 2,5$ med $D_m = 35$ mikrometer. Partiklene har en overflate like glatt som den initiale bærer.

Eksempel 6Suspensjons-polymerisering

I en rustfri stålreaktor med romfang 5 liter og forsynt med røreverk som roterer med 750 omdr. pr. min innføres under et nitrogen-teppe 2 liter n-heksan oppvarmet til 50°C, 10 millimol tri-isobutyl-aluminium (TiBA), 3,7 millimol metyl-paratoluat og en mengde katalysator fremstilt som i eksempel 1, tilsvarende 0,08 gram-milliatom titan. Reaktoren oppvarmes til 60°C og et volum av 40 ml hydrogen målt under normalbetingelser innføres og deretter propylen i en takt på 300 g/time i 2 timer. Ved slutten av den første times innføring av propylen innføres et supplerende volum av 40 ml hydrogen målt under normalbetingelser til reaktoren. Ved avslutning av innføringen av propylen opprettholdes polypropylen-suspensjonen under omrøring ved 60°C i ytterligere 1/2 time. Deretter avgasses ikke-polymerisert propylen og n-heksan avdampes fra polypropylen-suspensjonen. Det oppnås 480 g tørt polypropylen-pulver med følgende egenskaper:

- titan-innhold: 8 ppm (tilsvarende et polymerisasjons-utbytte på 6 kg/gram-milliatom titan i katalysatoren)
- tilsynelatende volumvekt (AVM): 0,41 g/cm³
- innhold av polymer uopløselig i kokende n-heptan: 92 vekt%
- smelteindeks under 5 kg ved 190°C: 1,8 g/10 min.
- vektmidlere diameter (Dm): 250 mikrometer
- pulver bestående av kuleformede partikler med en snever partikkelstørrelsesfordeling og en glatt overflate.

Eksempel 7Suspensions-polymerisering

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6 med unntagelse av at katalysatoren fremstilt som i eksempel 2 anvendes i stedet for katalysatoren fremstilt som i eksempel 1. Det oppnås 410 g tørt polypropylen-pulver med egenskapene beskrevet i tabell 1.

Eksempel 8Suspensions-polymerisering

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6, med unntagelse av at katalysatoren fremstilt som i eksempel 3 anvendes. 395 g av et tørt polypropylen-pulver oppnås med egenskaper beskrevet i tabell 1.

Eksempel 9Suspensjonspolymerisering

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6, med unntagelse av at 5 millimol metyl-paratoluat anvendes i stedet for 3,7 millimol, og en mengde katalysator fremstilt som i eksempel 1 tilsvarende 0,135 milligram-atom titan, i stedet for 0,08 milligram-atom titan. Det oppnås 430 g av et tørt polypropylen-pulver med egenskaper beskrevet i tabell 1.

Eksempel 10Suspensjonspolymerisering

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6, med unntagelse av at det anvendes 2,5 millimol metyl-paratoluat i stedet for 3,7 millimol, og en mengde katalysator fremstilt i eksempel 1 tilsvarende 0,135 milligram-atom titan i stedet

for 0,08. Det oppnås 600 g tørt polypropylenpulver med egenskaper beskrevet i tabell 1.

Eksempel 11

Suspensjonspolymerisering

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6, med unntagelse av at 10 millimol trietylaluminium (TEA) anvendes i stedet for 10 millimol TiBA, og 3,3 millimol metyl-paratoluat i stedet for 3,7 millimol. Det oppnås 500 g av et tørt polypropylenpulver med egenskaper beskrevet i tabell 1.

Eksempel 12

Suspensjonspolymerisering

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6, med unntagelse av at det anvendes 10 millimol tri-n-oktylaluminium (TnOA) i stedet for 10 millimol TiBA, 4 millimol metyl-paratoluat i stedet for 3,7 millimol, og en mengde katalysator fremstilt som i eksempel 1 tilsvarende 0,1 milligram-atom titan, i stedet for 0,08 milligram-atom. Det oppnås 450 g av et tørt polypropylenpulver med egenskapene beskrevet i tabell 1.

Eksempel 13

Sekvensert kopolymerisering i suspensjon

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6, med unntagelse av at propylen innføres i reaktoren i en takt på 300 g/time i 1 1/2 time, i stedet for i 2 timer, og at ved slutten av denne tid avgasses reaktoren til 0,1 MPa og en blanding av etylen og propylen inneholdende 80 vekt% etylen innføres i en takt på 200 g/time i 1/2 time. Ved slutten av denne periode opprettholdes kopolymer-suspensjonen under omrøring ved 60°C i en ytterligere halvtime. Det oppnås 450 g av et tørt sekvensdannet kopolymerpulver av etylen og propylen inneholdende enheter avledet fra etylen i en mengde på 9 vekt% (målt ved infrarød-spektrografi) og med

de andre egenskaper beskrevet i tabell 1.

Eksempel 14

Statistisk kopolymerisering i suspensjon

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6, med unntagelse av at en blanding av propylen og etylen inneholdende 5 vekt% etylen innføres i reaktoren i stedet for propylen alene. Det oppnås 400 g av et tørt pulver av en statistisk kopolymer av propylen og etylen inneholdende enheter avledet fra etylen tilsvarende 5 vekt% (målt ved infrarød-spektrografi) og med de andre egenskaper beskrevet i tabell 1.

Eksempel 15

Suspensjonspolymerisering

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6, med unntagelse av at katalysatoren fremstilt som i eksempel 4 anvendes. Det oppnås 460 g av et tørt polypropylenpulver med egenskaper beskrevet i tabell 1.

Eksempel 16

Suspensjonspolymerisering

Man går frem nøyaktig som i eksempel 6, med unntagelse av at katalysatoren fremstilt som i eksempel 5 anvendes. Det oppnås 500 g av et tørt polypropylenpulver med egenskaper beskrevet i tabell 1.

TABELL 1

Eks.	Vekt av Polymerisafremstilt sjonstid polymer (g)	Polymerisastid (timer)	Titaninnhold i polymer (ppm)	Utbytte (kg polymer pr. g-milliatom titan)	Volum-vekt (g/cm ³)	Smelteindeks 5 kg/190°C (g/10min)	Vektmidlere diameter (Dm)	Innhold av polymer uopløselig i kokende n-heptan (vekt%)
6	480	2½	8	6	0.41	1.8	250	92
7	410	2½	12	4	0.38	1.3	250	90
8	395	2½	13	3.7	0.42	2.0	120	93
9	430	4	15	3.2	0.36	0.9	250	91
10	600	2½	10	4.8	0.36	1.3	260	80
11	500	3	9	5.3	0.42	1.5	250	92
12	450	3	12	4	0.42	1	250	93
13	450	2½	9	5.3	0.36	-	250	80
14	400	2½	12	4	0.40	-	250	85
15	460	2½	8	6	0.43	-	200	92
16	500	2½	8	6	0.45	-	230	91

Eksempel 17Polymerisering i flytende propylen

I en 5 liters rustfri stålreaktor utstyrt med røreverk som roterer ved 750 omdr. pr. min. innføres under et nitrogentepe 10 millimol TiBA, 3,7 millimol metylparatoluat og en mengde katalysator fremstilt som i eksempel 1 tilsvarende 0,1 g-milliatom titan.

Reaktoren spyles med propylengass og 1,5 kg flytende propylen innføres, og et volum på 200 ml hydrogen målt under normalbetingelser. Reaktoren oppvarmes så til 60°C og polymeriseringsreaksjonen varer i 1 1/2 time. Ved slutten av denne periode avgasses overskudd av propylen og etter dampdestillasjon oppnås 600 g av et tørt hvitt polypropylenpulver med følgende egenskaper:

- titaninnhold: 8 ppm
- volumvekt (AVM): 0,49 g/cm³
- innhold av polymer uoppløselig i kokende n-heptan: 92vekt%
- smelteindeks under 5 kg ved 190°C: 2,3 g/10 min.
- vektmidlere diameter (Dm): 250 mikrometer
- pulver bestående av kuleformede partikler med en snever partikkelstørrelsesfordeling og en glatt overflate.

Eksempel 18Polymerisering i flytende propylen

Man går frem nøyaktig som i eksempel 17, med unntagelse av at en mengde katalysator fremstilt i eksempel 2, tilsvarende 0,08 milligram-atom titan innføres i reaktoren i stedet for mengden av katalysator fremstilt i eksempel 1 tilsvarende 0,1 milligram-atom titan, og et volum på 400 ml hydrogen målt under normalbetingelser, i stedet for 200 ml, og at polymeriseringsreaksjonen for propylen varer i 2 timer i stedet for 1 1/2 time. Det oppnås 650 g av et tørt polypropylenpulver med følgende egenskaper:

- titaninnhold: 6 ppm
- volumvekt (AVM): $0,48 \text{ g/cm}^3$
- innhold av polymer uopløselig i kokende n-heptan:
92 vekt%
- smelteindeks under 5 kg ved 190°C : $3,9 \text{ g/10 min.}$
- vektmidlere diameter (Dm): 280 mikrometer
- pulver bestående av kuleformede partikler med en snever partikkelstørrelsesfordeling og en glatt overflate.

Eksempel 19

Polymerisering i flytende propylen

Man går frem nøyaktig som i eksempel 17, med unntagelse av at en mengde katalysator fremstilt som i eksempel 3, tilsvarende 0,05 milligram-atom titan, innføres i reaktoren i stedet for mengden av katalysator fremstilt i eksempel 1 og tilsvarende 0,1 milligram-atom titan, og at polymeriseringsreaksjonen for propylenet varer i 2 timer i stedet for 1 1/2 time. Det oppnås 450 g av et tørt polypropylenpulver med følgende egenskaper:

- titaninnhold: 5 ppm
- volumvekt (AVM): $0,50 \text{ g/cm}^3$
- innhold av polymer uopløselig i kokende n-heptan:
91 vekt%
- smelteindeks under 5 kg ved 190°C : $1,6 \text{ g/10 min.}$
- vektmidlere diameter (Dm): 150 mikrometer
- pulver bestående av kuleformede partikler med en snever partikkelstørrelsesfordeling og en glatt overflate.

Eksempel 20

20. 1 Fremstilling av suspensjons-forpolymer

I en rustfri stålreaktor med romfang 5 l og forsynt med røreverk som roterer med 750 omdr. pr. min. innføres under et nitrogentepp 250 millimol TiBA, 9,25 millimol metyl-paratoluat og en mengde katalysator fremstilt som i

161324

20

eksempel 1 tilsvarende 2,5 milligram-atom titan. Volumet av suspensjonen innstilles til 2 l med n-heksan. Ved vanlig temperatur (20°C) innføres i reaktoren et volum av 30 ml hydrogen målt under normalbetingelser og deretter propylen i en takt på 200 g/time i 2 1/2 time. Ved slutten av denne periode opprettholdes forpolymersuspensjonen under omrøring i ytterligere 1/2 time. Reaktoren avgasses og fremdeles undet et nitrogenteppes vaskes prepolymeren tre ganger med n-heksan. Forpolymersuspensjonen i n-hexan dekanteres så i en rotasjonsinndamper under et vakuum. Det oppnås 510 g av et tørt forpolymerpulver bestående av kuleformede partikler med en snever partikkelstørrelsesfordeling, en vektmidlere diameter på 110 mikrometer, en glatt overflate og med et titaninnhold på 240 ppm. Dette pulver oppbevares under nitrogen.

20.2 Tørrfase-polymerisering (omrørt lag)

25 g av det tørre forpolymerpulver fremstilt som i eksempel 20.1 og inneholdende 0,125 milligram-atom titan impregneres med en blanding av 5 millimol av en oppløsning av TEA i n-heksan og 1,65 millimol metylen-paratoluat. Dette impregnerte pulver innføres i en rustfri stålreaktor med romfang 2 l og forsynt med et omrøringssystem for tørt pulver. 100 g av et fullstendig tørt og vannfritt polypropylenpulver tilsettes. Denne blanding av pulveret holdes under omrøring og spyles med nitrogen ved 80°C inntil det oppnås et pulver med god risledyktighet. Reaktoren oppvarmes så til 60°C. Propylenet innføres inntil det oppnås et trykk på 1 MPa og dette opprettholdes konstant under hele varigheten av polymeriseringen ved etterfylling med propylen. I tillegg tilsettes et volum på 50 ml hydrogen målt under normalbetingelser hver time til reaktoren. Etter 5 timers reaksjon avgasses reaktoren. Det oppnås 625 g av et tørt pulver hvorav 500 g fremstilt ved den foreliggende propylen-polymerisasjonsreaksjon har følgende egenskaper:

- titaninnhold: 12 ppm
- volumvekt (AVM): $0,48 \text{ g/cm}^3$
- innhold av polymer uoppløselig i kokende n-heptan:
91 vekt%
- smelteindeks under 5 kg ved 190°C : 1,1 g/10 min.
- vektmidlere diameter (Dm): 250 mikrometer
- pulver bestående av kuleformede partikler med en snever partikkelstørrelsesfordeling og en glatt overflate.

Eksempel 21

Tørrfase-polymerisering (fluidisert lag)

I en fluidisert-lag-reaktor med diameter 15 cm, som arbeider med en oppstigende gass drevet med en hastighet på 15 cm/ sek. under partialtrykk på 0,1 MPa hydrogen og 1,5 MPa propylen, innføres i sekvens 16 g/time av det tørre forpolymerpulver fremstilt som i eksempel 20.1. En oppløsning i n-heksan av en blanding av TnOA og metylparatoluat i molært forhold 1:0,25 innføres kontinuerlig i en takt tilsvarende 9 millimol TnOA pr. time. Temperaturen i det fluidiserte lag holdes ved 60°C under hele polymeriseringen. Ved sekvenserte uttagninger oppnås omtrent 500 g/time av et tørt polypropylenpulver som kan anvendes direkte og har følgende egenskaper:

- titaninnhold: 8 ppm
- volumvekt (AVM): $0,45 \text{ g/cm}^3$
- innhold av polymer uoppløselig i kokende n-heptan:
90 vekt%
- smelteindeks under 5 kg ved 190°C : 2,3 g/10 min.
- vektmidlere diameter (Dm): 250 mikrometer
- pulver bestående av kuleformede partikler med en snever partikkelstørrelsesfordeling og en glatt overflate.

Eksempel 22Tørrfase-kopolymerisering (fluidisert lag)

Man går frem nøyaktig som i eksempel 21 med unntagelse av at fluidisert-lag-reaktoren arbeider under partialtrykk på 1,4 MPa propylen og 0,1 MPa etylen i stedet for 1,5 MPa propylen alene.

Ved en serie uttagninger oppnås omtrent 400 g/time av et tørt propylenetylen-kopolymerpulver som kan anvendes direkte og med følgende egenskaper:

- titaninnhold: 10 ppm
- volumvekt (AVM): 0,44 g/cm³
- innhold av polymer uoppløselig i kokende n-heptan:
85 vekt%
- innhold av enheter avledet fra etylen: 5 vekt%
(målt ved hjelp av infrarød-spektrografi)
- smelteindeks under 5 kg ved 190°C: 3 g/10 min.
- vektmidlere diameter (D_m): 240 mikrometer
- pulver bestående av kuleformede partikler med en snever partikkelstørrelsesfordeling og en glatt overflate.

PATENTKRAV

1. Katalysatorer for polymerisering og kopolymerisering av propylen, under medianvendelse av en kokatalysator, k a r a k t e r i s e r t v e d at de omfatter en bærer inneholdende hovedsakelig a) magnesiumklorid eller magnesiumklorid som inneholder et klorert derivat av aluminium, samt b) en elektrondonorforbindelse, men uten innhold av produkter omfattende Mg-C bindinger, idet bæreren har en densitet fra 1,2 til 2,1 g/cm³ og har et spesifikt overflateareal (BET) mellom 20 og 60 m²/g, idet katalysatoren forekommer i form av kuleformede partikler med en vektmidlere diameter, D_m, mellom 10 og 100 mikrometer og en partikkelstørrelsesfordeling slik at forholdet mellom vektmidlere diameter, D_m, og antalls- midlere diameter, D_n, er høyst 3, idet bæreren er blitt be- handlet med en elektron-donor-forbindelse valgt blant aromatiske etere og estere av en aromatisk syre og inneholder etter impregnering med titantetraklorid 0,5 til 3% titanatomer pr. magnesiumatom tilstede i bæreren idet det eventuelt aluminiumholdige magnesiumklorid er oppnådd ved omsetning mellom en eventuelt aluminiumholdig organisk magnesiumforbindelse og et alkylklorid i oppløsning i et flytende hydrokarbon, foretrukket i nærvær av en elektrondonorforbindelse.

2. Katalysatorer som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren har en partikkelstørrelsesfordeling slik at forholdet D_m:D_n mellom den vektmidlere diameter og den antallsmidlere diameter av partiklene er mellom 1,1 og 2,5, særlig mellom 1,1 og 1,5.

3. Katalysatorer som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren har en partikkelstørrelsesfordeling slik at mer enn 90 vekt% av partiklene ligger innen området $\pm 10\%$ av den vektmidlere diameter, D_m.

161324

24

4. Katalysatorer som angitt i krav 1, karakterisert ved at bæreren har en glatt overflate.

5. Fremgangsmåte for fremstilling av de katalysatorer som er angitt i krav 1, karakterisert ved at bæreren ved en temperatur på mellom 20 og 50°C behandles med elektron-donorforbindelsen anvendt i en mengde på mellom 0,06 og 0,2 mol elektron-donorforbindelse pr. mol magnesiumkloridholdig bærer og at impregneringen av bæreren med titan-tetraklorid gjennomføres mellom 80 og 100°C.

6. Anvendelse av de katalysatorer som er angitt i krav 1, for polymerisering av propylen eller kopolymerisering av propylen med andre alfaolefiner, hvorved polymeriseringen eller kopolymeriseringen gjennomføres i nærvær av en kokatalysator med formel $\text{Al}(\text{R}_7)_3$ hvori R_7 er et alkylradikal med 2 til 12 karbonatomer.

7. Anvendelse som angitt i krav 6, hvorved kokatalysatoren anvendes i kompleksdannet tilstand ved tilsetning av 0,1 til 0,5 og foretrukket 0,3 mol pr. mol $\text{Al}(\text{R}_7)_3$ av en elektrodonorforbindelse av type ester av en aromatisk syre.

8. Anvendelse som angitt i krav 6 eller 7, hvorved det gjennomføres en forpolymerisering av propylenet, eventuelt sammen med andre alfaolefiner, på en slik måte at den oppnådde forpolymer inneholder fra 0,1 til 500 g polymer eller kopolymer pr. milligramatom titan.