



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **309193**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 F 10/02, 4/606

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19962696	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1994.12.13, PCT/EP94/04125
(22) Inng. dag	1996.06.26	(85) Videreføringsdag	1996.06.26
(24) Løpedag	1994.12.13	(30) Prioritet	1993.12.27, DE, 4344672
(41) Alm. tilgj.	1996.06.26		
(45) Meddelt dato	2000.12.27		
(71) Patenthaver	BASF AG, D-67056 Ludwigshafen, DE		
(72) Oppfinner	Martin Lux, Dannstadt-Schauernheim, DE		
	Roland Saive, Ludwigshafen, DE		
	Franz Langhauser, Bad Dürkheim, DE		
	Wolfgang Micklitz, Neustadt, DE		
	Hans-Helmut Görtz, Freinsheim, DE		
	Dieter Lilge, Limburgerhof, DE		
(74) Fullmektig	Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo		

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av etylenpolymerer ved suspensjonspolymerisasjon samt etylenpolymerer oppnådd ved fremgangsmåten

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte for fremstilling av homopolymerisater av etylen eller kopolymerisater av etylen med andre olefiner eller blandinger derav, ved suspensjonspolymerisasjon i nærvær av katalysatorsystemer, hvor det som katalysatorsystemer anvendes slike som inneholder som aktive bestanddeler a) en findelt bærer som er behandlet med trialkylaluminium, b) et metallocenkompleks, c) en åpenkjedet eller cyklisk alumoksanforbindelse, og d) et alkalimetallalkyl eller jordalkalimetallalkyl, eller blandinger av disse.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av homopolymer av etylen eller kopolymer av etylen med andre olefiner eller blandinger derav, ved suspensjonspolymerisasjon i nærvær av katalysatorsystemer.

5 Det er for eksempel kjent fra EP-A 294 942 at metallocenkatalysatorer kan anbringes på en bærer for å oppnå polymerisater med forbedret morfologi. På denne måte forringes imidlertid for det første produktiviteten og for det andre oppstår det ved polymerisasjonen belegg på veggene og det
10 dannes klumper.

En fremstillingsmetode for polymerisater av etylen er suspensjonspolymerisasjon. Denne kan gjennomføres ved Phillips-PF (particle forming) fremgangsmåten i en kontinuerlig drevet sløyfereaktor, så som f.eks. beskrevet i US-A 3 242
15 150 og US-A 3 248 179. Derved oppstår imidlertid produkter med en bred molekylvektfordeling.

Det var derfor foreliggende oppfinnelses oppgave å stille til disposisjon en fremgangsmåte for fremstilling av homopolymer av etylen eller kopolymer av etylen med andre
20 olefiner eller blandinger derav ved suspensjonspolymerisasjon, og som ikke oppviser nevnte ulemper.

I henhold til dette ble det funnet en fremgangsmåte for fremstilling av homopolymer av etylen eller kopolymer av etylen med andre olefiner eller blandinger av disse ved
25 suspensjonspolymerisasjon i nærvær av katalysatorsystemer, og som er kjennetegnet ved at man som katalysatorsystemer anvender slike som inneholder som aktive bestanddeler

- A) en findelt bærer som er behandlet med trialkylaluminium,
- B) et metallocenkompleks
- 30 C) en åpenkjedet eller cyklisk alumoksanforbindelse, og
- D) et alkalimetallalkyl eller jordalkalimetallalkyl eller blandinger av disse.

Dessuten ble de på denne måte oppnåelige homopolymerer av etylen eller kopolymerer av etylen med olefiner eller
35 blandinger av disse funnet.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendes for fremstilling av homopolymer av etylen eller kopolymer av etylen eller blandinger av disse. Foretrukne kopolymerer av etylen er slike hvor det som komonomerer anvendes alk-1-ener, fortrinnsvis uforgrenede C₃- til C₆-alk-1-ener, spesielt 1-buten
40

og 1-heksen. Det kan også anvendes flere forskjellige komonomerer. Mengden av komonomerer er her 0,1 til 80 vekt%, beregnet på den samlede mengde monomerer, fortrinnsvis 5 til 50 vekt%.

5 Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremstilles homo-, hhv kopolymerer av etylen i nærvær av en katalysator.

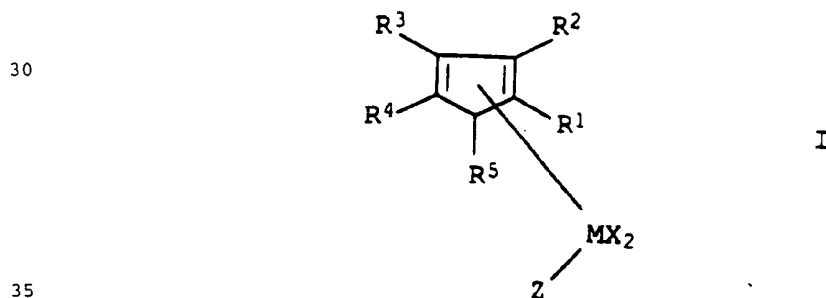
Som komponent A) inneholder dette katalysatorsystem en findelt bærer som er behandlet med trialkylaluminium, og som fortrinnsvis oppviser en partikkeldiameter i området fra 1
10 til 200 μm , spesielt fra 30 til 70 μm . Egnede bærermaterialer er eksempelvis kiselgeler med formelen $\text{SiO} \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$, hvor a står for et tall i området 0 til 2, fortrinnsvis 0 til 0,5; dette er altså alumosilikater eller silisiumdioksyd. Slike produkter kan fåes i handelen, f.eks. Silica Gel 332 fra
15 firma Grace. Foretrukket er kiselgeler som oppviser et vanninnhold fra 2 til 12 vekt% (bestemt som vekttap ved oppvarming på 200°C med 10 K/min).

Andre uorganiske oksyder, så som Al_2O_3 , TiO_2 eller ThO_2 kan likeledes anvendes som bærer.

20 Behandlingen av bæreren med trialkylaluminium gjennomføres med en mengde fra 0,1 til 3, fortrinnsvis 0,3 til 1,2, spesielt 0,5 til 0,8 mol/(kg bærer x % vanninnhold). Anvendelse av trimetylaluminium foretrekkes.

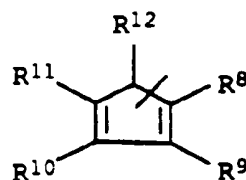
Som komponent B) inneholder dette katalysatorsystem et
25 metallocenkompleks, fortrinnsvis av metaller fra IV. og V. sidegruppe i det periodiske system.

Spesielt foretrukne metallocenkomplekser lar seg betegne ved den følgende generelle formel I



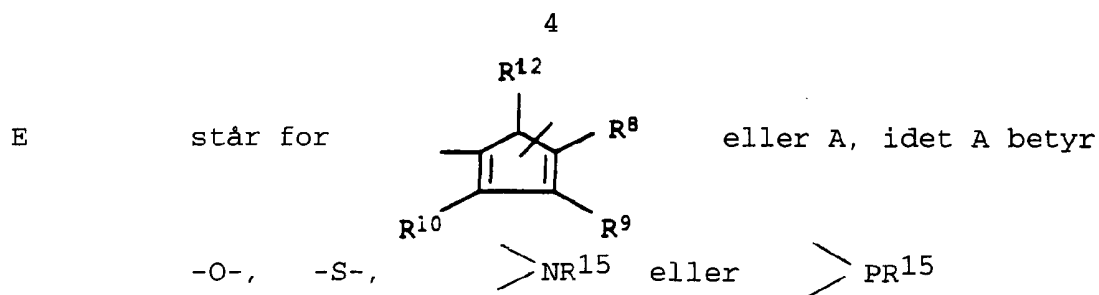
hvor substituentene har følgende betydning:

- M titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob eller tantal,
- X fluor, klor, brom, jod, hydrogen, C₁- til C₁₀-alkyl, C₆- til C₁₅-aryl eller -OR⁶,
- 5 hvor R⁶ betyr C₁- til C₁₀-alkyl, C₆- til C₁₅-aryl, alkyl-aryl, arylalkyl, fluoralkyl eller fluoraryl med i hvert tilfelle 1 - 10 C-atomer i alkylresten og 6 - 20 C-atomer i arylresten,
- R¹ til R⁵ betyr hydrogen, C₁- til C₁₀-alkyl, 5- til 7-leddet cykloalkyl som kan ha et C₁- til C₆-alkyl som substituent, C₆- til C₁₅-aryl eller arylalkyl, idet
- 10 eventuelt også to rester som ligger ved siden av hverandre sammen kan stå for cycliske grupper som oppviser 4 - 15 C-atomer, fortrinnsvis 8 - 15 C-atomer, eller Si(R⁷)₃ hvor
- 15 R⁷ står for C₁ til C₁₀-alkyl, C₆- til C₁₅-aryl eller C₃- til C₁₀-cykloalkyl,



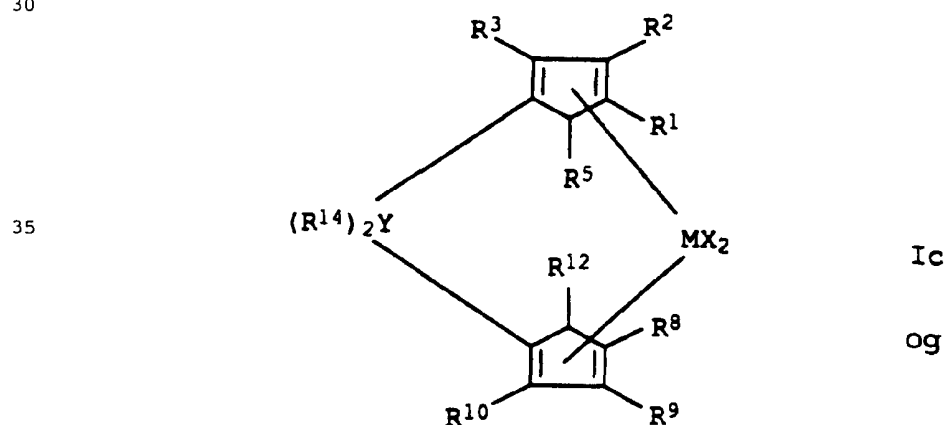
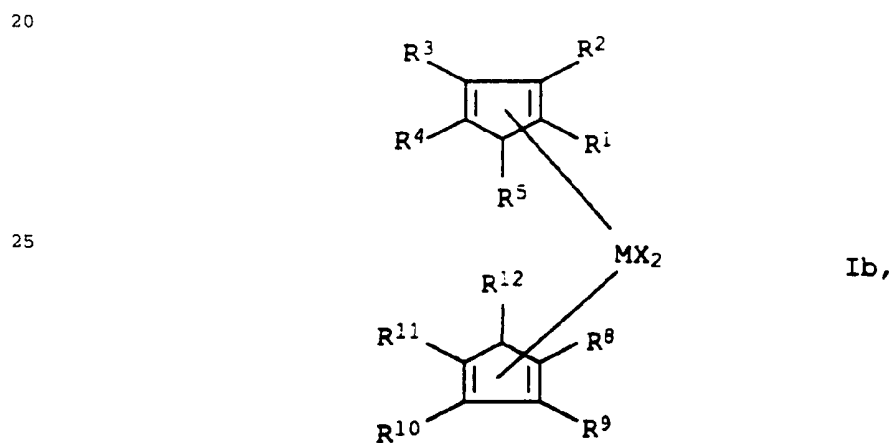
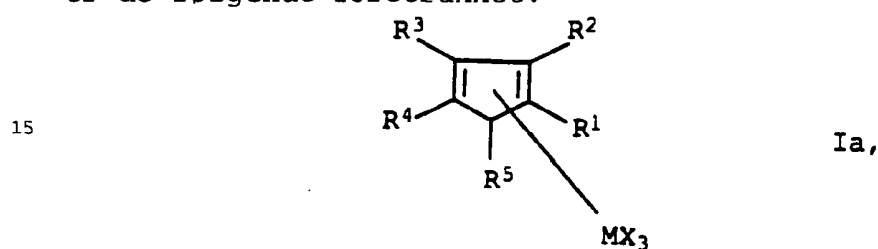
- 20 Z står for X eller

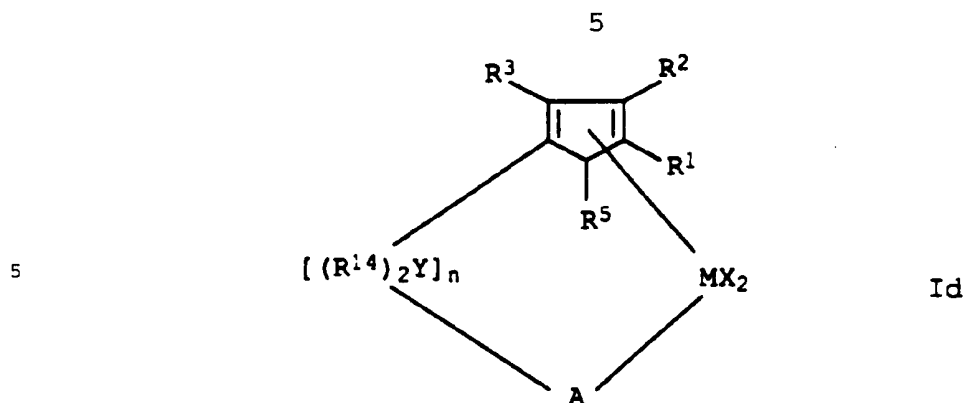
- hvor restene R⁸ til R¹² betyr hydrogen, C₁- til C₁₀-alkyl, 5- til 7-leddet cykloalkyl, som i sin tur kan ha et C₁- til C₁₀-alkyl som substituent, C₆- til C₁₅-aryl
- 25 eller arylalkyl, og hvor eventuelt også to rester som ligger ved siden av hverandre sammen kan stå for cycliske grupper som oppviser 4 - 15 C-atomer, foretrukket 8 - 15 C-atomer, eller Si(R¹³)₃ hvor
- R¹³ er C₁- til C₁₀-alkyl, C₆- til C₁₅-aryl eller C₃- til C₁₀-cykloalkyl,
- 30 eller hvor restene R⁴ og Z sammen danner en gruppering -[Y(R¹⁴)₂]_n-E-, hvor
- Y står for silisium, germanium, tinn eller karbon,
- R¹⁴ står for C₁- til C₁₀-alkyl, C₃- til C₁₀-cykloalkyl
- 35 eller C₆- til C₁₀-aryl,
- n står for tallene 1, 2, 3 eller 4



hvor R^{15} er C_1 - til C_{10} -alkyl, C_6 - til C_{15} -aryl, C_3 - til C_{10} -
 -cykloalkyl, alkylaryl eller $\text{Si}(R^{16})_3$, hvor
 R^{16} er C_1 -til C_{10} -alkyl, C_6 - til C_{15} -aryl, C_3 - til C_{10} -
 10 cykloalkyl eller alkylaryl.

Blant metallocenkompleksene med den generelle formel I
 er de følgende foretrukket:





Ved betegnelsen metallocener forstås altså ikke bare
 10 bis-(η -cyklopentadienyl)-metallkompleksene.

Av forbindelsene med formel Ia er spesielt de forbindel-
 ser foretrukket hvor

M betyr titan, zirkonium eller hafnium,

X betyr klor, og

15 R¹ til R⁵ betyr hydrogen eller C₁- til C₄-alkyl.

Av forbindelsene med formel Ib er spesielt de forbindel-
 ser foretrukket hvor

M står for titan, zirkonium eller hafnium,

X står for klor, C₁- til C₄-alkyl eller fenyl,

20 R¹ til R⁵ betyr hydrogen, C₁- til C₄-alkyl eller Si(R⁷)₃,

R⁸ til R¹² betyr hydrogen, C₁- til C₄-alkyl eller Si(R¹³)₃.

Spesielt er de forbindelser med formel Ib egnet hvor
 cyklopentadienylrestene er like.

Eksempler på spesielt egnede forbindelser er blant
 25 annet:

- Bis(cyklopentadienyl)-zirkonumdiklorid,
 - bis(pentametylcyklopentadienyl)-zirkonumdiklorid,
 - bis(cyklopentadienyl)-difenylzirkonium,
 - bis(metylcyklopentadienyl)-zirkonumdiklorid,
 - 30 - bis(etylcyklopentadienyl)-zirkonumdiklorid,
 - bis(n-butylcyklopentadienyl)-zirkonumdiklorid, og
 - bis(trimetylsilylcyklopentadienyl)-zirkonumdiklorid,
- samt de tilsvarende dimetylzirkoniumforbindelser.

Av forbindelsene med formel Ic er spesielt de foretruk-
 35 ket hvor

R¹ og R⁸ er like og står for hydrogen eller C₁- til C₁₀-
 alkylgrupper,

R⁵ og R¹² er like og står for hydrogen, en metyl-, etyl-,

isopropyl- eller tert.-butylgruppe,

R², R³, R⁹ og R¹⁰ har betydningen

R³ og R¹⁰ C₁- til C₄-alkyl

R₂ og R₉ hydrogen,

5 eller to rester R² og R³, samt R⁹ og R¹⁰, og som
ligger ved siden av hverandre, står sammen for
cykliske grupper som oppviser 4 - 12 C-atomer,

R¹⁴ står for C₁- til C₈-alkyl,

M står for titan, zirkonium eller hafnium,

10 Y står for silisium, germanium, tinn eller karbon, og

X står for klor eller C₁- til C₄-alkyl.

Eksempler på spesielt egnede kompleksforbindelser er
bl.a.:

- Dimetylsilandiylbis(cyklopentadienyl)-zirkoniumdiklorid,
- 15 - dimetylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdiklorid,
- dimetylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdiklo-
rid,
- etylenbis(cyklopentadienyl)-zirkoniumdiklorid,
- etylenbis(indenyl)-zirkoniumdiklorid,
- 20 - etylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdiklorid,
- tetrametyletylen-9-fluorenylcyklopentadienyl-zirkonium-
diklorid,
- dimetylsilandiylbis(-3-tert.-butyl-5-metylcyklopenta-
dienyl)-zirkoniumdiklorid,
- 25 - dimetylsilandiylbis(-3-tert.-butyl-5-etylcyklopenta-
dienyl)-zirkoniumdiklorid,
- dimetylsilandiylbis(-3-tert.-butyl-5-metylcyklopenta-
dienyl)-dimetylzirkonium,
- dimetylsilandiylbis(-2-metylindenyl)-zirkoniumdiklorid,
- 30 - dimetylsilandiylbis(-2-isoproylindenyl)-zirkoniumdi-
klorid,
- dimetylsilandiylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdi-
klorid,
- dietylsilandiylbis(-2-metylindenyl)-zirkoniumdibromid,
- 35 - dimetylsilandiylbis(-2-metyl-5-metylcyklopentadienyl)-
zirkoniumdiklorid,
- dimetylsilandiylbis(-2-etyl-5-isopropylcyklopentadie-
nyl)-zirkoniumdiklorid,

- dimetylsilandiylbis(-2-metyllindenyl)-zirkoniumdiklorid,
- dimetylsilandiylbis(-2-metylbenzindenyl)-zirkoniumdiklorid, og
- dimetylsilandiylbis(-2-metyllindenyl)-hafniumdiklorid.

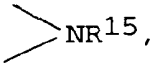
5 Når det gjelder forbindelsene med den generelle formel Id, skal de forbindelser nevnes som spesielt egnede hvor

M står for titan eller zirkonium,

X står for klor eller C₁- til C₁₀-alkyl,

Y står for silisium eller karbon dersom n = 1 eller for
10 karbon dersom n = 2,

R¹⁴ står for C₁- C₈-alkyl, C₅- og C₆-cykloalkyl eller C₆- til C₁₀-aryl,

A står for -O-, -S-,  NR¹⁵,
og

15 R¹ til R³ og R⁵ står for hydrogen, C₁- til C₁₀-alkyl, C₃- til C₁₀-cykloalkyl, C₆- til C₁₅-aryl eller Si(R⁷)₃, eller to rester som ligger ved siden av hverandre står for cykliske grupper som oppviser 4 til 12 C-atomer.

Spesielt foretrukket er metallocenkomplekser med den
20 generelle formel I hvor minst én av restene R¹ til R⁵ er forskjellig fra hydrogen og spesielt står for en C₁- til C₁₀-alkylgruppe; fortrinnsvis anvendes forbindelser med formel Ib, spesielt bis(n-butylcyklopentadienyl)-zirkoniumdiklorid,

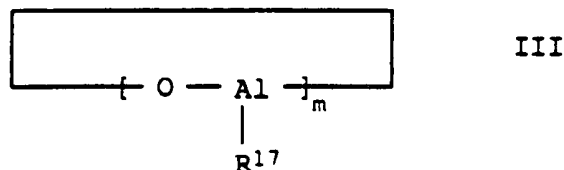
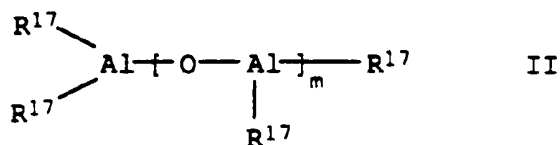
Syntesen av slike kompleksforbindelser kan finne sted
25 ved hjelp av i og for seg kjente fremgangsmåter, idet omsetning av de passende substituerte, cykliske hydrokarbon-anioner med halogenider av titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob eller tantal er foretrukket.

Eksempler på passende fremstillingsmetoder er f.eks.
30 beskrevet i "Journal of Organometallic Chemistry", 369 (1989), 359 - 370.

Som metallocenkomplekser kan det også anvendes μ -okso-bis(klorbiscyklopentadienyl)-zirkonium.

Som komponent C) inneholder katalysatorsystemene i
35 tillegg åpenkjedede eller cykliske alumoksanforbindelser.

Egnet er eksempelvis alumoksanforbindelser med åpen kjede eller cykliske alumoksanforbindelser med den generelle formel II eller III

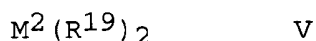


hvor R^{17} betyr en C_1 - til C_4 -alkylgruppe, fortrinnsvis en metyl- eller etylgruppe, og m står fortrinnsvis for et tall fra 5 til 30, fortrinnsvis 10 til 25.

Fremstillingen av disse oligomere alumoksanforbindelser finner vanligvis sted ved omsetning av en løsning av trialkylaluminium med vann, og er bl.a. beskrevet i EP-A 284 708 og i US-A 4 794 096.

Vanligvis foreligger de oligomere alumoksanforbindelser som oppnås på denne måte i form av blandinger av kjedemolekyler av forskjellig lengde og som kan være såvel lineære som cykliske, slik at m er å anse som middelvei. Alumoksanforbindelsene kan også foreligge i blanding med andre metallalkyler, fortrinnsvis med aluminiumalkyler.

Som komponent D) inneholder katalysatorsystemene et alkalimetallalkyl eller et jordalkalimetallalkyl eller blandinger av disse. Foretrukket er alkali- eller jordalkalimetallalkyler med den generelle formel IV eller V



hvor M^1 står for litium, natrium, kalium, rubidium eller cesium.

M^2 for beryllium, magnesium, kalsium, strontium eller barium, og

R^{18} , R^{19} betyr C_1 - til C_8 -alkylgrupper.

M^1 står fortrinnsvis for litium, M^2 for magnesium, R^{18} og R^{19} betyr fortrinnsvis uforgrenede C_1 - til C_8 -alkylgrupper, spesielt C_1 - til C_4 -alkylgrupper. Spesielt egent er n-

butyl-litium.

For fremstilling av katalysatorsystemet går man fortrinnsvis frem på en slik måte at metallocenkomplekset påføres den med trialkylaluminium forbehandlede bærer. Fortrinnsvis vater man den forbehandlede bærer med en løsning av metallocenkompleks (komponent B) og alumoksanforbindelse (komponent C), idet det som løsemiddel fortrinnsvis anvendes aromatiske hydrokarboner, spesielt toluen. Deretter dampes det inn til tørrhet eller det filtreres og tørkes. Det molare forhold mellom Al fra alumoksanforbindelsen og metallet M fra metallocenkomplekset ligger i området 50 : 1 til 2000 : 1, fortrinnsvis i området 100 : 1 til 1000 : 1, spesielt i området 200 : 1 til 600 : 1. Mengden av væteløsning velges slik at bæreren som er vattet med løsningen av metallocenkompleks og alumoksanforbindelse etter tørking inneholder en mengde fra 5 til 50 μmol metallocen pr. gram.

Komponent D) settes til polymerisasjonen som katalysatorkomponent som ikke er på bærer. Mengden av komponent D) ligger i området fra 0,2 til 10 mmol pr. gram katalysator på bærer, fortrinnsvis i området fra 0,5 til 5 mmol, spesielt i området fra 1 til 3 mmol.

Suspensjonspolymerisasjonen er i og for seg kjent. Vanligvis går man frem på en slik måte at man polymeriserer i et suspensjonsmiddel, fortrinnsvis i et alkan. Polymerisasjonstemperaturene ligger i området fra -20 til 115°C , trykket i området fra 1 til 100 bar. Faststoffinnholdet i suspensjonen ligger vanligvis i området fra 10 til 80%. Det kan arbeides såvel diskontinuerlig, f.eks. i røreatoklaver, som også kontinuerlig, f.eks. i rørreaktorer, fortrinnsvis i sløfereaktorer. Spesielt kan det arbeides ifølge Phillips-PF-fremgangsmåten, som beskrevet i US-A 3 242 150 og US-A 3 248 179.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen forekommer det ingen problemer med veggbelegg og klumpdannelse. I tillegg oppstår polymerer av etylen med en smal molekylvektfordeling og når det gjelder kopolymerer av etylen med smal, homogen, komonomerfordeling og lav densitet.

EKSEMPLER

Eksempel 1

Fremstilling av en katalysator på bærer

I en tørr, nitrogenspylt reaktor ble 4,0 kg SiO₂ (firma
5 Grace, SG332, midlere partikkeldiameter 50 µm, 5 vekt% H₂O)
suspendert i 30 l heptan og ved hjelp av en termostat holdt
på 18°C. I løpet av 60 minutter ble 11,2 l av en 1-molar løs-
ning av trimetylaluminium (TMA) i heptan dryppet til, idet
temperaturen ble holdt på 30°C. Etter avslutning av TMA-til-
10 setningen ble det rørt i ytterligere 7 timer. Suspensjonen
ble filtrert fra og vasket to ganger med 10 l heptan hver
gang. Etter tørking i vakuum ved 50°C ble den modifiserte
bærer igjen som et frittstrømmende pulver med et aluminium-
innhold på 6,6 vekt%.

15 Til en løsning av 6,80 g (16,81 mmol) bis(n-butylcyklo-
pentadienyl)-zirkoniumdiklorid i 4,92 l 1,53 molar metylalum-
oksanløsning i toluen ble det ved romtemperatur etter 20 mi-
nutters omrøring tilsatt 0,94 kg av den modifiserte bærer og
omrørt i ytterligere 60 minutter. Deretter ble løsemidlet
20 fjernet i vakuum ved 50°C. Det oppstod et gult, frittstrøm-
mende pulver (1,34 kg) med et aluminiuminnhold på 15,9 vekt%
og et zirkoniuminnhold på 0,10 vekt%. Ifølge dette var det
samlede molare forhold Al:Zr 540:1.

25 Eksempler 2 - 6

Fremstilling av homopolyetylen ved diskontinuerlig suspen-
sjonspolymerisasjon

Eksempel 2

I en 10 liters stålautoklav med røring ble det etter
30 grundig spyling med nitrogen og temperering på polymerisa-
sjonstemperaturen på 70°C anbrakt 4,5 l isobutan og 60 mg n-
butyl-litium. Deretter ble 489 mg katalysator på bærer (fra
eksempel 1) spytt inn med ytterligere 0,5 l isobutan, og ety-
len ble presset inn til et samlet trykk på 38 bar. Trykket i
35 autoklaven ble holdt konstant ved etterdosering av etylen.
Etter 90 minutter ble polymerisasjonen avbrutt ved trykkav-
lastning av autoklaven. Det oppstod 1820 g polymerisat i form

av frittsrømmende korn. I autoklaven ble det ikke observert noe veggbelegg eller noen klumpdannelse.

De analytiske verdier er oppført i tabell 1.

Eksempel 3

5 Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det ble anvendt 521 mg katalysator på bærer og at polymerisasjonstemperaturen var 60°C. Utbyttet var 2400 g. Ytterligere verdier er angitt i tabell 1.

Eksempel 4

10 Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det ble anvendt 503 mg katalysator på bærer og at polymerisasjonstemperaturen var 80°C. Utbyttet var 1600 g. Ytterligere verdier er angitt i tabell 1.

Eksempel 5

15 Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det ble anvendt 518 mg katalysator på bærer og at polymerisasjonstemperaturen var 90°C. Utbyttet var 1590 g. Ytterligere verdier er angitt i tabell 1.

Eksempel 6

20 Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det ble anvendt 519 mg katalysator på bærer og at polymerisasjonstemperaturen var 100°C. Utbyttet var 630 g. Ytterligere verdier er angitt i tabell 1.

25 Det oppstod ikke veggbelegg eller klumper i noen av eksemplene 3 til 6.

Sammenligningseksempel V1

Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det ble anvendt 511 mg katalysator på bærer og at det ikke fant sted noen tilsetning av n-butyl-litium. Etter 25
30 minutter måtte polymerisasjonen avbrytes på grunn av at rørerer banket kraftig. I autoklaven befant det seg 580 g produkt i form av et massivt veggbelegg og noen klumper.

Tabell 1
Analyseverdier for homopolyetylen fra eksemplene 2 til 6

Eksempel	Katalysator på bærer (mg)	Polymerisasjonstemperatur (°C)	Utbytte (g)	Viskositet η (dl/g)	Romdensitet (g/l)	Mw (10 ³ g/mol)	Mn (10 ³ g/mol)	Mw/Mn
2	489	70	1820	3,49	290	225	92	2,44
3	521	60	2400	3,69	315	293	105	2,80
4	503	80	1600	3,18	243	224	97	2,30
5	518	90	1590	3,00	254	164	77	2,14
6	519	100	630	2,59	209	170	73	2,34

Eksempler 7 - 11

Fremstilling av etylen-1-buten-kopolymer ved diskontinuerlig suspensjonspolymerisasjon

Eksempel 7

5 Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det ble anvendt 498 mg katalysator på bærer og at det i tillegg til isobutan på forhånd ble anbrakt 50 ml 1-buten i autokla-ven. Utbyttet var 1250 g. Ytterligere verdier er angitt i tabell 2.

10 Eksempel 8

Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det ble anvendt 508 mg katalysator på bærer og at det i tillegg til isobutan på forhånd ble anbrakt 100 ml 1-buten i autokla-ven. Utbyttet var 1350 g. Ytterligere verdier er angitt i
15 tabell 2.

Eksempel 9

Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det ble anvendt 513 mg katalysator på bærer og at det i tillegg til isobutan på forhånd ble anbrakt 200 ml 1-buten i autokla-
20 ven. Utbyttet var 1520 g. Ytterligere verdier er angitt i tabell 2.

Eksempel 10

Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det ble anvendt 529 mg katalysator på bærer og at det i tillegg
25 til isobutan på forhånd ble anbrakt 400 ml 1-buten i autokla-ven. Utbyttet var 1250 g. Ytterligere verdier er angitt i tabell 2.

Eksempel 11

Det ble arbeidet som i eksempel 2, med den forskjell at det
30 ble anvendt 527 mg katalysator på bærer og at det i tillegg til isobutan på forhånd ble anbrakt 400 ml 1-buten i autokla-ven, og polymerisasjonstemperaturen var 80°C. Utbyttet var 1380 g. Ytterligere verdier er angitt i tabell 2.

Det oppstod ikke veggbelegg eller klumper i noen av
35 eksemplene 7 til 11.

Tabell 2
Analyseverdier for etylen-1-buten-kopolymerer fra eksemplene 7 til 11

Ek- sem- pel	Kata- lysa- tor på bærer (mg)	Poly- meri- sa- sjons- tempe- ratur (°C)	1-bu- ten (ml)	Ut- bytte (g)	Visko- sitet η (dl/g)	Densi- tet g/cm ³	Inn- hold av 1-bu- ten vekt%	Rom- den- si- tet (g/l)	Mw (10 ³ g/mol)	Mn (10 ³ g/mol)	Mw/Mn
7	489	70	50	1250	2,42	0,9381	i.b.	247	138	66	2,08
8	508	70	100	1350	2,03	0,9318	i.b.	285	124	59	2,10
9	513	70	200	1520	1,88	0,9293	2,4	263	104	54	1,94
10	529	70	400	1250	1,96	0,9240	3,7	281	103	50	2,04
11	527	80	400	1380	2,03	0,9203	4,4	269	118	55	2,14

i.b. = ikke bestemt

Eksempel 12

Fremstilling av homopolyetylen ved kontinuerlig suspensjonspolymerisasjon

Polymerisasjonen fant sted i en kontinuerlig drevet
5 sløyfereaktor, dvs. en rør-reaktor som var lukket med en
kretsformig bue, og hvor en isobutan-suspensjon av den opp-
ståtte polymer føres rundt ved hjelp av en pumpe som befinner
seg i røret. Prinsippet for denne reaktortype er f.eks. be-
skrevet i US-A 3 242 150 og US-A 3 284 179. Reaktoren hadde
10 et volum på 0,18 m³.

For gjennomføring av reaksjonen ble det kontinuerlig
dosert inn i reaktoren 15 kg/time etylen, 35 kg/time isobu-
tan, 5,8 g/time katalysator på bærer (fra eksempel 1) og 0,4
g/time n-butyl-litium. Derved stilte det seg inn, ved et
15 trykk på 40 bar og en polymerisasjonstemperatur på 70°C, et
etyleninnhold i væskefasen på 24 vol.% og et faststoffinnhold
i suspensjonen på 240 kg/m³. Den fremstilte mengde polymer
var 14,5 kg/time. De analytiske verdier for det oppnådde pro-
dukt fremgår av tabell 3.

20 Eksempel 13

Fremstilling av et etylen-1-buten-kopolymerisat ved kontinu-
erlig suspensjonspolymerisasjon

Det ble arbeidet som i eksempel 12, med den forskjell at
det ble dosert inn 16 kg/time etylen, 1,6 kg/time 1-buten,
25 34 kg/time isobutan, 4,9 g/time katalysator på bærer og 0,4
g/time n-butyl-litium. Derved stilte det seg inn et etylen-
innhold i væskefasen på 26 vol.% og et 1-buteninnhold i væs-
kefasen på 10 vol.%. Faststoffinnholdet i suspensjonen var
230 kg/m³. Den fremstilte mengde polymer var 15 kg/time. De
30 analytiske verdier for det oppnådde produkt fremgår av tabell
3.

Ensartetheten av komonomerinbyggingen ble påvist ved
ATREF (analytical temperature rising elution fractionation).
Figuren viser avhengigheten for eluert materiale av elu-
35 eringstemperaturen. Elueringskurven er unimodal og forholds-
vis smal. Spesielt finnes det ingen bestanddeler av HDPE
(eluering ved 100°C). En beskrivelse av metoden finnes hos L.

Wild, Adv. Polym. Sci. 98, 1-47 (1990) på side 13ff. Som elueringsmiddel ble det anvendt 1,2,4-triklorbenzen.

Tabell 3

5 Analyseverdier for polymerene fra den kontinuerlige polymerisasjon

	Eksempel 12	Eksempel 13
10 Produktivitet (g polymer/g samlet katalysatorsystem)	2 400	2 800
MFI (g/10 min.)	0,2	1,0
HLMI (g/10 min.)	3,6	16
Densitet (g/cm ³)	0,945	0,911
15 Innhold av 1-buten (vekt%)	-	7,9
Romdensitet (g/l)	260	240
Viskositet η (dl/g)	3,28	1,95
Mw (10 ³ g/mol)	219	121
Mn (10 ³ g/mol)	79	63
20 Mw/Mn	2,77	1,92
Kaldheptanekstrakt (vek%)	0,1	0,1
Dart Drop Index (g) (40 μ m-folie)	-	1 100
Dart Drop Index (g) (25 μ m-folie)	-	790

Følgende metoder ble anvendt for karakterisering av

25 produktene:

MFI og HLMI: DIN 53 735, pålagt vekt 2,16, hhv. 21,6 kg

η -verdi: DIN 53 733

Romdensitet: DIN 53 468

Densitet: DIN 53 479

30 Vektmiddelverdi Mw og tallmiddelverdi Mn: Gelgjennomtrengningskromatografi

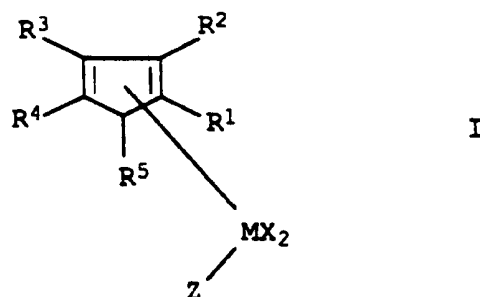
Innhold av 1-buten: Bestemmelse ved hjelp av ¹³C-NMR- og IR-spektroskopi

35 Kaldheptanekstarkt: 100 g polymerisat røres i 1 l heptan i 2 timer ved 25°C og filtreres så fra. Filtratet tørkes inn og veies

Dart Drop Index: Målt på blåsefolier ifølge ASTM D1709

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av homopolymer av etylen eller kopolymer av etylen med andre olefiner eller blandinger
 5 av disse ved suspensjonspolymerisasjon i nærvær av katalysatorsystemer,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysatorsystemer anvendes slike som inneholder som aktive bestanddeler
 A) en findelt bærer som er behandlet med trialkylaluminium,
 10 B) et metallocenkompleks
 C) en åpenkjedet eller cyklisk alumoksanforbindelse, og
 D) et alkalimetallalkyl eller jordalkalimetallalkyl eller blandinger av disse.
- 15 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at det som komponent A) anvendes bærere med en partikkeldiameter i området fra 1 til 200 μm .
- 20 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 2,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at det som komponent A) anvendes kiselgeler som er behandlet med trimetylaluminium.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3,
 25 k a r a k t e r i s e r t v e d at det som komponent B) anvendes metallocenkomplekser med den generelle formel I



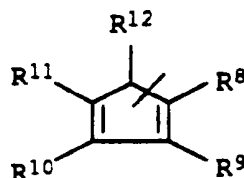
35 hvor substituentene har betydningen

- M titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob eller tantal,
 X fluor, klor, brom, jod, hydrogen, C₁- til C₁₀-alkyl, C₆- til C₁₅-aryl eller -OR⁶,

hvor R^6 betyr C_1 - til C_{10} -alkyl, C_6 - til C_{15} -aryl, alkyl-aryl, arylalkyl, fluoralkyl eller fluoraryl med i hvert tilfelle 1 - 10 C-atomer i alkylresten og 6 - 20 C-atomer i arylresten,

5 R^1 til R^5 betyr hydrogen, C_1 - til C_{10} -alkyl, 5- til 7-leddet cykloalkyl som kan ha et C_1 - til C_6 -alkyl som substituent, C_6 - til C_{15} -aryl eller arylalkyl, idet eventuelt også to rester som ligger ved siden av hverandre sammen kan stå for cykliske grupper som oppviser 4 - 15 C-atomer, eller $Si(R^7)_3$, hvor
10 R^7 står for C_1 - til C_{10} -alkyl, C_6 - til C_{15} -aryl eller C_3 - til C_{10} -cykloalkyl,

15 Z står for X eller



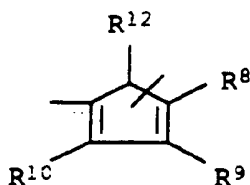
hvor restene R^8 til R^{12} betyr hydrogen, C_1 - til C_{10} -alkyl, 5- til 7-leddet cykloalkyl, som i sin tur kan ha et C_1 - til C_{10} -alkyl som substituent, C_6 - til C_{15} -aryl eller arylalkyl, og hvor eventuelt også to rester som ligger ved siden av hverandre sammen kan stå for cykliske grupper som oppviser 4 - 15 C-atomer, eller $Si(R^{13})_3$, hvor
20 R^{13} er C_1 - til C_{10} -alkyl, C_6 - til C_{15} -aryl eller C_3 - til C_{10} -cykloalkyl,

eller hvor restene R^4 og Z sammen danner en gruppe $-[Y(R^{14})_2]_n-E-$, hvor

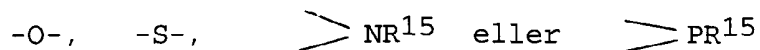
Y står for silisium, germanium, tinn eller karbon,
30 R^{14} står for C_1 - til C_{10} -alkyl, C_3 - til C_{10} -cykloalkyl eller C_6 - til C_{15} -aryl,

n står for tallene 1, 2, 3 eller 4,

35 E står for



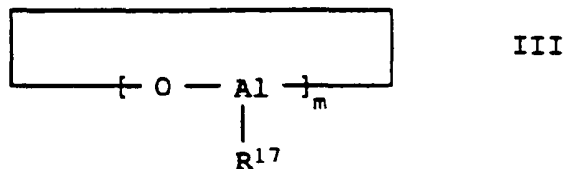
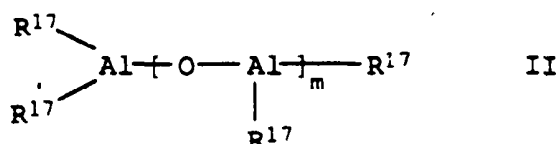
eller A, idet A betyr



hvor R^{15} er C_1 - til C_{10} -alkyl, C_6 - til C_{15} -aryl, C_3 - til C_{10} -cykloalkyl, alkylaryl eller $Si(R^{16})_3$, hvor R^{16} er C_1 -til C_{10} -alkyl, C_6 - til C_{15} -aryl, C_3 - til C_{10} -cykloalkyl eller alkylaryl.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 4,

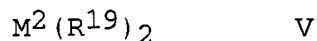
10 k a r a k t e r i s e r t v e d at det som komponent C) anvendes alumoksanforbindelser med åpen kjede eller cykliske alumoksanforbindelser med den generelle formel II eller III



hvor R^{17} betyr en C_1 - til C_4 -alkylgruppe, og m står for et tall fra 5 til 30.

25 6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 5,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som komponent D) anvendes alkalimetallalkyler eller jordalkalimetallalkyler med den generelle formel IV eller V



hvor M^1 står for litium, natrium, kalium, rubidium eller cesium,

M^2 for beryllium, magnesium, kalsium, strontium eller barium, og

35 R^{18} , R^{19} betyr C_1 - til C_8 -alkylgrupper, eller blandinger av disse.

7. Homopolymer av etylen eller kopolymer av etylen med andre olefiner eller blandinger derav, karakterisert ved at de kan oppnås ved hjelp av fremgangsmåten ifølge kravene 1 til 6.

1/1

