



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 165805

(51) Int. Cl. C 08 F 10/02, 4/615

(21) Patentsøknad nr. **843251**
(22) Inngivelsesdag 15.08.84
(24) Løpedag 15.08.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreforingsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 16.02.85
(44) Utlegningsdag 02.01.91

(71)(73) Søker/Patenthaver **CHEMPLEX COMPANY,**
3100 Golf Road,
Rolling Meadows, IL 60008,
US

(72) Oppfinner **RAYMOND CARL HOFF,** Palatine, IL.
THOMAS JOSEPH PULLUKAT, Hoffman Estates, IL.
US

(74) Fullmektig Siv.ing. Lars Brevig.
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 16.08.83, US, nr. 924012.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR POLYMERISASJON
AV ETYLEN.**

(57) Sammendrag

En fremgangsmåte for polymerisasjon av etylen og
sampolymerisasjon av etylen med andre 1-olefiner
ved høye temperaturer i nærvær av en overgangs-
metallkatalysator og en tetraalkyl- μ -oksoalumi-
niumforbindelse.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 1277497,
USA (US) patent nr. 4374753.

Foreliggende oppfinnelse angår generelt en fremgangsmåte for polymerisasjon og kopolymerisasjon av etylen ved høye temperaturer.

- 5 Det er i de senere år utviklet overgangsmetallbaserte katalysatorsystemer som gjør det mulig å fremstille polyetylen med høy densitet (HDPE) og såkalt lineær polyetylen med lav densitet (LLDPE) under høytrykk- og temperatur-
- 10 betingelser som tidligere har vært anvendt for fremstilling av polyetylen med lav densitet (LDPE). En meget viktig økonomisk fordel ved disse katalysatorsystemer er at man kan bruke et enkelt reaksjonskar for fremstilling av forskjellige polyetylenprodukter.
- 15 Tidligere kjente overgangsmetallbaserte etylenpolymerisasjon og kopolymerisasjonssystemer, har imidlertid ved høye temperaturer (dvs. over ca. 160°C) flere ulemper. Selv om katalysatorreaktiviteten (basert på innholdet av overgangsmetall) har en tendens til å øke med stigende tempera-
- 20 tur, så har katalysatorens brukstid en tendens til å avta med økende temperatur. Anvendelse av høye temperaturer resulterer generelt i lave utbytter på grunn av varmeustabilitet på katalysatoren, og produktets smelteindeks er generelt relativt høy, og således vil molekylvekten bli
- 25 lav. Slike harpikser er generelt ikke sterke. Dette problem er spesielt alvorlig ved kopolymerisasjon av etylen med 1-olefiner.
- Mange tidligere kjente høytemperaturkatalysatorsystemer har videre brukt alkylaluminiumklorid og lignende halogen-
- 30 holdige katalysatorer, noe som resulterer i et høyt halogeninnhold i katalysatorsystemet som igjen bidrar til høyt innhold av halogenider (i form av katalysatorrester) i polymerproduktene. Slike halogenidholdige rester er
- 35 meget korroderende.

En fremgangsmåte for høytemperatur (dvs. 175-300°C) etylen-

polymerisasjon er beskrevet i US patent nr. 2.882.264.

I dette patentet bruker man en enkel Ziegler-katalysator ved et trykk som er større enn ca. 500 atmosfærer.

5 Katalysatoren kan generelt beskrives som reaksjonsproduktet av en overgangsmetallforbindelse fra gruppe IVB, VB og VIB i det periodiske system, og en organometallisk kokatalysator. En typisk kokatalysator i så henseende er triisobutylaluminium (TIBAL). Den beste reaktiviteten i systemer ifølge US patent 2.882.264 tilsvarende ca. 2120 g/g Ti/min. som er
10 meget lav.

US patent 4.210.734 beskriver flere magnesium-titankombinasjoner som kan brukes under høytemperatur-høytrykksetylenpolymerisasjon. Hydrid og organometalliske forbindelser
15 av metallene i gruppene I-III i det periodiske system er beskrevet som aktivatorer og kokatalysatorer. Typiske eksempler på kokatalysatorer er tri-n-oktylaluminium og dimetyletylsiloksaner.

20 US patentene nr. 4.105.842, 4.298.717 og 4.263.170 beskriver bruken av trialkylaluminium, halogenert dialkylaluminium og alkylsiloksalaner som kokatalysatorer under høytemperatur-etylenpolymerisasjon.

25 GB patent 2.057.468 beskriver bruken av siloksaner som kokatalysatorer ved høytemperatur-etylenpolymerisasjon og kopolymerisasjon.

Så lang man vet i dag er de eneste tidligere kjente kokatalysatorer som har vært i bruk i kombinasjon med overgangsmetallkatalysatorer under høytemperaturpolymerisasjon
30 av etylen vært aluminiumforbindelser med formlene R_3Al , R_2AlCl og $R'_3SiOAlR$, hvor R og R' er alkylgrupper.

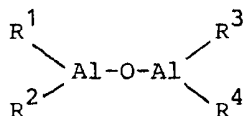
35 Det er en hensikt med foreliggende oppfinnelse å unngå et eller flere av de problemer som er beskrevet ovenfor.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt

en fremgangsmåte for polymerisasjon av etylen eller ko-
polymerisasjon av etylen med en eller flere 1-olefiner,
og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at man poly-
meriserer eller kopolymeriserer nevnte etylen eller nevnte
5 etylen og 1-olefiner under polymerisasjonsbetingelser ved
en temperatur over ca. 160°C i nærvær av et katalysator-
system innbefattende:

(a) en katalysator inneholdende en katalytisk aktiv
10 overgangsmetallforbindelse og en forbindelse eller
kompleks av magnesium valgt fra dialkylmagnesium-
forbindelser, komplekser av dialkylmagnesium og
trialkylaluminium, og organomagnesiumsilylamid-
forbindelser; og

15 (b) en kokatalysator omfattende minst en forbindelse
med formelen:



20 hvor R^1-R^4 er like eller forskjellige alkylgrupper
som hver har mellom 1 og 12 karbonatomer,

25 og hvor atomforholdet for aluminium i kokatalysatoren i
overgangsmetallet i katalysatoren er mellom 10 og 300.

30 Ved denne fremgangsmåten blir varmestabiliteten til overgangs-
metallkatalysatoren forbedret, noe som gjør at man kan oppnå
relativt høye utbytter ved høye temperaturer. Videre vil
smelteindeksen på polymerprodukter fremstilt ifølge fore-
liggende oppfinnelse bli relativt lav, hvorved molekylvektene
blir relativt høye. Slike harpikser har den ønskede styrke.

35 Som et resultat av den relativt lave polymersmelteindeksen
vil foreliggende oppfinnelse være meget fordelaktig for
fremstilling av etylen/1-alken-kopolymerer av den type som

165805

4

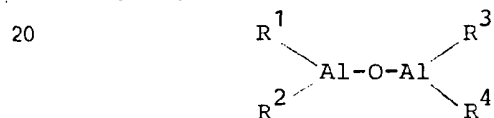
generelt er kjent som lineær lavdensitetspolyetylen. Således kan LLDPE-harpikser fremstilles i vanlige lavdensitetspolyetylenreaksjonskar og anlegg.

- 5 Videre vil halogeninnholdet i katalysatoren bli redusert p.g.a. at man reduserer eller eliminerer metallhalogenider i systemet.

- 10 Disse og andre hensikter ved oppfinnelsen vil fremgå av den etterfølgende beskrivelse.

Katalysatorsystemet

- 15 Ifølge foreliggende oppfinnelse blir som nevnt etylen polymerisert eller kopolymerisert med andre 1-olefiner under polymeriserende betingelser ved temperaturer på minst ca. 160°C i nærvær av et katalysatorsystem som innbefatter en overgangsmetallkatalysator og en kokatalysator. Sistnevnte er en tetraalkyl- μ -oksidialuminiumforbindelse med følgende formel



- 25 hvor hver av gruppene R^1-R^4 er de samme eller forskjellige alkylgrupper med 1-12 karbonatomer.

Overgangsmetallkatalysatoren

- 30 Det er velkjent at man kan bruke overgangsmetallkatalysatorer for etylenkopolymerisasjon og for kopolymerisasjon av etylen og andre 1-olefiner. Slike katalysatorer har imidlertid generelt vært brukt for etylenpolymerisasjon og kopolymerisasjon ved temperaturer under ca. 150°C. Ifølge foreliggende oppfinnelse kan slike katalysatorer også brukes for etylenpolymerisasjon og kopolymerisasjon på temperaturer fra ca. 35 160°C og høyere.

Generelt angitt innbefatter overgangsmetallkatalysatoren ifølge foreliggende oppfinnelse en katalytisk aktiv over-

gangsmetallforbindelse eller et kompleks. (Slik begrepet "forbindelse" brukes her, så vil det også innbefatte komplekser.) Det er velkjent at disse overgangsmetallforbindelsene kan kombineres med andre forbindelser, f.eks. forbindelser eller komplekser av metaller fra gruppene I-III i det periodiske system.

Slike katalysatorer innbefatter de som generelt er kjent under navnet Ziegler-katalysatorer. Foreliggende oppfinnelse innbefatter alle katalysatorer som er egnet for 1-olefinpolymerisasjon og kopolymerisasjon, og som innbefatter en overgangsmetallforbindelse eller et kompleks som en aktiv ingrediens.

Katalysatorer som inneholder titan, vanadium, zirkonium og/eller krom er foretrukket p.g.a. sine relativt høye aktiviteter. Overgangsmetallhalogenider og oksyhalogenider er foretrukket p.g.a. sin høye aktivitet. Egnede overgangsmetaller og katalysatorer fremstilt fra slike er beskrevet i GB-patent nr. 1.277.497.

Overgangsmetallkatalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse kan brukes som sådan eller kan avsettes på et egnet underlag, f.eks. et uorganisk oksyd eller et polyolefin. Videre kan underlaget behandles under fremstillingen av katalysatoren med et modifierende middel, f.eks. en alkohol, en silan eller et halogen.

Eksempler på egnede overgangsmetallkatalysatorer er beskrevet i US patenter 4.263.171, 4.268.418, 4.359.403, 4.374.753, 4.530.912, 4.530.913 og 4.499.198 og i GB patenter 2.068.007 og 2.099.834.

De ovennevnte patenter representerer eksempler på katalysatorer hvor en overgangsmetallforbindelse er i kombinasjon med en magnesiumforbindelse, som enten er en dialkylmagnesiumforbindelse eller kompleks eller en organomagnesiumsilylamidforbindelse.

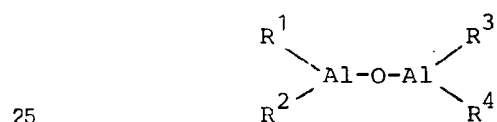
Foretrukne overgangsmetallkatalysatorer for bruk i fore-
liggende oppfinnelse er de som inkorporerer magnesium i en
eller annen form. Magnesium kan være til stede i enhver
egnet form, f.eks. som i en dialkylmagnesiumforbindelse,
5 et kompleks av dialkylmagnesium med trialkylaluminium eller
en organomagnesiumsilylamidforbindelse.

Overgangsmetallet kan være ethvert overgangsmetall som er
egnet for bruk under olefinpolymerisasjon, f.eks. titan,
10 vanadium, zirkonium eller krom. Titan er foretrukket, spe-
sielt i kombinasjon med en magnesiumforbindelse.

I en spesielt foretrukken utførelse består katalysatoren
av en magnesium-titanholdig katalysator, og hvor tetra-
15 alkyl- μ -oksodialuminiumforbindelsen brukes som eneste ko-
katalysator.

Kokatalysatoren

Kokatalysatoren som benyttes i foreliggende fremgangsmåte,
20 består av minst en tetraalkyl- μ -oksodialuminiumforbindelse
med følgende formel:



hvor hver av gruppene R^1-R^4 er en alkylgruppe med 1-12 karbon-
atomer. Alkylgruppene kan være like eller forskjellige.

30 Det er foretrukket at alkylgruppene er like, og slike for-
bindelser er de lettest tilgjengelige. Tetraisobutyl-
dialuminiumoksyd (TIBAO) er generelt foretrukket, fordi det
kommersielt er lett tilgjengelig, men andre forbindelser kan
være foretrukket for spesielle formål.

35 Skjønt man kan bruke enhver alkylgruppe med opptil 12 karbon-
atomer, enten disse er rette eller forgrenede, så er de
følgende eksempler på spesielt egnede alkylgrupper: etyl,

n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, 4-metyl-pentyl, n-heksyl og dodecyl.

- 5 Hvis man bruker en blanding av tetraalkyl-/u-oksodialuminiumforbindelser, så vil det vanligvis raskt skje en utbytting av alkylgruppene mellom molekylene. Ved en slik utbytting kan det danne seg strukturer hvor en, to eller alle fire alkylgrupper er forskjellige.
- 10 Det er ikke antatt at hverken karbonkjedelengden eller forgreningen på alkylgruppene er kritiske. Imidlertid vil det av økonomiske og tilgjengelighetsgrunner være foretrukket å bruke etyl- og butylgrupper.
- 15 Hvis det er ønskelig, kan tetraalkyl-/u-oksodialuminiumkokatalysatoren brukes i kombinasjon med andre egnede olefinpolymerisasjonskokatalysatorer, f.eks. trialkylaluminiumforbindelse.
- 20 Det er velkjent at konsentrasjonen av kokatalysatoren og forholdet mellom denne og katalysatoren i polymerisasjonssystemet kan påvirke dettes reaktivitet. Med et gitt spesielt system vil det optimale forholdet og konsentrasjonen av tetraalkyldialuminiumoksydene kunne bestemmes empirisk
- 25 ved hjelp av laboratorieforsøk. Vanligvis er det nødvendig at konsentrasjonen av kokatalysatoren i systemet er minst 1×10^{-4} mol/liter, og hvor atomforholdet for aluminium til overgangsmetall ligger i området fra 2 til 300. Et forhold fra 10 til 200 er foretrukket.
- 30 Det er vanligvis foretrukket å bruke den laveste kokatalysator-konsentrasjon som er effektiv, men denne verdi vil være avhengig av renheten på etylenet, komonomeren og de oppløsningsmidler man eventuelt bruker. Jo høyere renhet det
- 35 er på disse bestanddelene, jo lavere vil den minimumseffektive konsentrasjonen av kokatalysatoren være. Man har funnet at en konsentrasjon på minst ca. 3×10^{-4} mol/liter er en foretrukket konsentrasjon for en vellykket normal drift.

Reaksjonsbetingelser

Polymerisasjon av etylen og kopolymerisasjon av etylen med andre 1-olefiner ifølge foreliggende oppfinnelse kan utføres i fravær av et oppløsningsmiddel, fortrinnsvis ved prosesstrykk som ligger mellom 1.071,4-2,857,1 kg/cm², og fortrinnsvis ved temperaturer mellom 190°C og 300°C. Alternativt kan polymerisasjonen og kopolymerisasjonen utføres i nærvær av et oppløsningsmiddel i en oppløsningsformprosess hvor trykket ligger mellom 35,7 og 214,3 kg/cm² og temperaturen mellom 160°C og 250°C.

Den øvre grense for prosesstemperaturen vil kunne være angitt ved dekomponeringstemperaturen på katalysatorsystemets komponenter og på produktene, og ved at man må ta hensyn til visse faseegenskaper.

Det er velkjent at man kan tilsette forskjellige mettede hydrokarboner såsom etan, propan eller isobutan når man ikke anvender noe oppløsningsmiddel, og hydrogen kan være til stede for å påvirke produktpolymerens fysikalske egenskaper.

Normalt vil katalysatoren og kokatalysatoren bli tilsatt separat til reaksjonskaret som inneholder monomeren. Det er imidlertid også mulig å kombinere katalysatoren og kokatalysatoren før kontakt med monomeren.

Som nevnt ovenfor kan polymerisasjonsmetoden ifølge foreliggende oppfinnelse brukes for å polymerisere etylen eller for å kopolymerisere etylen med andre 1-olefiner. Det er foretrukket at man i så henseende bruker 1-olefiner med mellom 3 og 18 karbonatomer, og propylen og buten er spesielt foretrukket. Således vil f.eks. etylen/buten-kopolymerer med en spesifikk densitet på ca. 0,920 vanligvis bli betegnet som lineær lavdensitetspolyetylen (LLDPE), og slike typer polymerer kan fremstilles ifølge foreliggende oppfinnelse. Ved en slik kopolymerisering vil det molare forhold mellom buten og etylen vanligvis variere fra 1/1 til 2/1.

Det er tallrike fordeler ved å bruke fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse. For det første viser katalysatorsystemet en utmerket varmestabilitet, noe som resulterer i relativt høye utbytter ved høyere temperaturer, langt over det som hittil har vært mulig. Som et resultat oppnår man relativt høye reaktiviteter i det øvre temperaturområdet 200-300°C.

Ifølge foreliggende oppfinnelse kan lineært polyetylen, (f.eks. LLDPE) lett fremstilles i anlegg som er utformet for fremstilling av vanlig forgrenet lavdensitetspolyetylen.

Smelteindeksen for produktpolymerer fremstilt ved høye temperaturer ifølge foreliggende oppfinnelse er relativt lave, mens molekylvektene er relativt høye (sammenlignet med produkter fremstilt ved høye temperaturer ifølge tidligere kjente fremgangsmåter). Således vil man oppnå relativt sterke harpikser ved en høytrykks-høytemperaturprosess. Dette er spesielt viktig m.h.t. fremstillingen av LLDPE.

Ettersom katalysatorsystemet ikke krever noen metallisk halogenidkatalysator, så vil man i høy grad kunne redusere mengden av klorid eller andre halogenider i systemet og i produktene, hvorved man får en sterkt nedsatt korrosjon. En fordel ved et nedsatt kloridinnhold i systemet er at man eliminerer et eventuelt behov for et additiv for å nøytralisere slike klorider.

Ettersom tetraalkyldialuminium-/u-oksydforbindelsen som benyttes i fremgangsmåten har lavere reduserende evne enn de vanlig anvendte trialkylaluminiumforbindelsene, så vil overgangsmetallkatalysatorene ha relativt lang brukstid selv etter langvarig bruk ved høye temperaturer.

Det er velkjent innen teknikken at trialkylaluminiumforbindelser reagerer med etylen og danner forlengede olefinkjeder. I en polymerisasjonsprosess for fremstilling av HDPE eller LLDPE vil det være uønsket med en dannelselse av forlengede

olefinkjeder med en ukontrollert fordeling av karbonkjede-
lengden. Forekomsten av en kopolymerisasjon i en HDPE-prosess
reduserer produktets densitet, noe som er en ulempe. I en
LLDPE-prosess vil trialkylaluminiumforbindelser kunne frem-
5 bringe en uregelmessig forgrenet struktur i polymermolekylene,
noe som endrer produktets fysiske egenskaper.

Kokatalysatorer som anvendes i foreliggende oppfinnelse, vil
imidlertid ikke reagere direkte med etylen så raskt som nevnte
10 trialkylaluminiumforbindelser. Det er således lettere å
fremstille virkelig lineær polyetylen eller LLDPE-produkter
med jevne sidegrener.

Videre vil tetraalkyldialuminiumoksydforbindelsen være mer
15 økonomisk enn mange tidligere brukte kokatalysatorer, f.eks.
forbindelser med formelen $R_3SiOAlR_2$.

EKSEMPLER

20 Oppfinnelsen illustreres ved de følgende detaljerte eksempler.

Eksempel 1

En katalysator ble fremstilt som beskrevet i US patent
nr. 4.374.753. Silanbehandlet, findelt silisiumdioksyd
25 ble brukt for fremstillingen. Denne type silisiumdioksyd
fremstilles fra $SiCl_4$ ved høye temperaturer (pyrogent silisium-
dioksyd). En mengde på 2,6958 g av dette silisiumdioksyd
ble tilsatt en tørr kolbe og holdt på $110^\circ C$ under en forsik-
tig nitrogenstrøm i 2 timer. Under denne rensingen ble
30 det silanbehandlede silisiumdioksydet kontinuerlig rørt
ved hjelp av magnetrører.

100 ml av Exxon Corp. "Isopar H" oppløsningsmiddel ble
tilsatt fulgt av 24,4 ml av en oppløsning av dibutylmagnesium-
35 kompleks i heptan. Komplekset hadde formelen $(Bu_2Mg)_{7,1}Et_3Al$
og selges under varemerket "Magala 7,1E" av Texas Alkyls.
"Isopar H" er et isoparaffinoppløsningsmiddel med et koke-
område fra $176-191^\circ C$.

1,1 ml n-butylalkohol ble så tilsatt reaksjonsblandingen. Det hele ble rørt i 30 minutter ved romtemperatur. Under fremstillingen holdt man en nitrogenatmosfære over overflaten. 1,34 ml ren titantetraklorid ble så tilsatt. Under denne fremstillingen var forholdet dibutylmagnesium til silisiumdioksyd 4,5 mmol/g og Mg/Ti/n-butylalkohol-forholdet var 1/1/1.

Denne katalysatoren ble så prøvet under en høytemperaturpolymerisasjon ved 200°C ved et trykk på 35,7 kg/cm² med TiBAO-kokatalysator med isoprenylaluminium (70 vekt-% i heptan, Schering AG) som en sammenlignende kokatalysator. Polymerisasjonsprøvene ble utført i 500 ml "Isopar H" som et oppløsningsmiddel i 10 minutter.

Resultatene av disse prøver viser at med denne type katalysator vil den benyttede kokatalysatoren gi høyere reaktivitet enn isoprenylaluminium.

20	<u>Kokatalysator</u>	<u>Al/Ti</u>	<u>Reaktivitet</u>
			(g/g Ti/min)
	TiBAO	146	465
	Isoprenylaluminium	63	136

Eksempel 2

Det er fremstilt en katalysatorsuspensjon som beskrevet i US patent 4.499.198. Selve fremstillingen ble utført i en nitrogenrenset beholder utstyrt med en magnetrører.

Beholderen ble nedsenket i et oljebad hvor temperaturen ble justert til 65°C. Under konstant omrøring med magnetrøreren tilsatte man n-butylmagnesium-bis(trimetylsilyl)amid (BMSA)-oppløsning i heptan til en oppløsning av etylaluminiumdiklorid (EADC) i "Isopar H". Det molare forhold mellom BMSA til EADC var 5/20.

Reaksjonsproduktsuspensjonen ble omrørt i badet i 1 time, hvorefter man dråpevis ved hjelp av en sprøyte tilsatte

165805

12

et volum av en 0,25 molar oppløsning av titantetraklorid i "Isopar H". I den endelige suspensjonen var det molare forhold EADC/BMSA/TiCl₄ 20/5/1, og konsentrasjonen av titanforbindelsen var 29,9 mmol/l.

5

Denne katalysatorsuspensjonen ble prøvet ved en etylen-buten-kopolymerisasjon med tetraisobutyldialuminiumoksyd (TIBAO) som kokatalysator og som en sammenligning, også med en dietylaluminiumklorid (DEAC)-kokatalysator.

10

Prøvetemperaturen var 220°C. "Isopar H" ble brukt som oppløsningsmiddel, og det totale trykk var 35,7 kg/cm². 1-buten ble tilsatt nevnte "Isopar H" i en mengde på 15 vekt-%. "Isopar H"-oppløsningsmiddelet, nevnte 1-buten og kokatalysatoren og etylenet ble blandet i polymerisasjonskaret og trykk og temperatur justert som angitt ovenfor. Man injiserte deretter katalysatorsuspensjonen og polymeriseringsreaksjonen fortsatte ved konstant trykk i 60 sekunder. Resultatene av disse prøver er som følger:

20

Ko-katalysator	Katalysatorvekt (mg)	Kokatalysator Al/Ti-forhold	Reaktivitet (g/g Ti)/min
DEAC	14,2	152	6600
DEAC	14,2	152	5320
DEAC	14,2	152	5910
TIBAO	14,2	152	13800
TIBAO	14,2	152	12800
TIBAO	14,2	152	13500

25

30

Dette eksempel viser at kokatalysatoren benyttet i foreliggende fremgangsmåte gir en langt mer effektiv polymerisasjon enn DEAC-kokatalysatoren, som er en type som vanligvis brukes under slike betingelser.

35

Smelteindeksverdiene for kopolymerprøvene og innholdet av metylgrupper i hver av polymerene slik dette kunne bestemmes ved infrarød spektroskopi var som følger:

	<u>Kokatalysator</u>	<u>Smelteindeks</u>	<u>Metylgrupper pr. 1000 karbonatomer</u>
	DEAC	1,9	36,7
	DEAC	2,4	34,7
5	DEAC	3,1	33,4
	TIBAO	3,5	34,1
	TIBAO	3,8	38,1
	TIBAO	3,0	36,5

10 De forannevnte data viser at TIBAO gir større reaktivitet enn DEAC, men at smelteindeksen på polymerproduktene forblir på et ønskelig lavt nivå. Konsentrasjonen av metylgrupper i kopolymerprøvene er avhengig av hvor meget 1-buten som inkorporeres. Denne inkorporering av 1-buten er den samme

15 enten man bruker DEAC eller TIBAO som kokatalysator. Graden av inkorporering i disse prøver står i et forhold til kopolymerdensiteten som er mindre enn $0,920 \text{ g/cm}^3$. Det er videre vist ved dette eksempel at nevnte TIBAO-kokatalysator er egnet for høytemperatursyntese av såkalt lineær polyetylen med lav

20 densitet.

Eksempel 3

Det ble fremstilt en katalysator på samme måte som beskrevet i eksempel 2. Den ble prøvet for etylen-homopolymerisasjon

25 ved $35,7 \text{ kg/cm}^2$ i "Isopar H"-oppløsningsmiddel som i eksempel 2. Polymerisasjonstiden var også et minutt, men forsøk ble utført ved 200°C , 225°C og 250°C . Disse forsøkene ga følgende resultater:

30

<u>Temperatur °C</u>	<u>Reaktivitet (g/g Ti)/min</u>	<u>Smelteindeks</u>	<u>Metylgrupper pr. 1000 karbonatomer</u>
200	37000	0,07	2,3
225	22000	0,42	1,3
250	12950	1,25	1,2

TIBAO ble brukt som kokatalysator i et forhold på mellom TIBAO/Ti på 76. Det lave antall metylgrupper indikerer at man fikk fremstilt lineære molekyler av polyetylen. Dette eksempel viser derfor at kokatalysator/katalysator-systemene som benyttes i foreliggende fremgangsmåte, er godt egnet for høytemperatursyntese av polyetylen med høy densitet.

Lengre 1-olefiner, hvis disse er til stede i reaksjonsmediet, vil ha en tendens til å kopolymerisere seg med etylenet. Dette vil resultere i en høy konsentrasjon av metylgrupper i polymeren. Ettersom antall metylgrupper er lavt, viser dette eksempel imidlertid at den angitte TIBAO-kokatalysator som benyttes i fremgangsmåten, ikke frembringer en oligomerisering av etylen i særlig betydelig grad.

Eksempel 4

Det ble fremstilt en katalysatorsuspensjon på følgende måte. En oppløsning av dibutylmagnesium-trietylaluminiumkompleks ($Mg/Al=7$) ble blandet med en suspensjon av silisiumdioksyd i heptan slik at man fikk fremstilt et fast reaksjonsprodukt. Det brukte silisiumdioksyd var Davison Chemical type 952 silisiumdioksyd og det var før katalysatorfremstillingen behandlet med heksametyldisilazan. (Denne behandlingen omdanner overflatehydroksylgrupper til trimetylsilylgrupper.)

En viss mengde n-butylalkohol ble tilsatt suspensjonen av reagert silisiumdioksyd i en slik mengde, at det molare forhold mellom alkohol og dibutylmagnesium var 1:1.

Etter tilsetningen av dibutylmagnesiumet, lot man tiden gå til man fikk en fullstendig reaksjon. Titanetetraoksid ble så tilsatt i en så stor mengde at dets molare forhold til dibutylmagnesium var også 1:1. Etter at denne reaksjonen var fullstendig, ble oppløsningsmidlet fordampet under nitrogen, hvorved man fikk et tørt, fast pulver. En viss

mengde av dette pulveret ble blandet med "Isopar H", hvorved man fikk en suspensjon inneholdende 41 vekt-% katalysator. Denne suspensjonen ble så malt i en roterende kulemølle i 22 timer.

5

I dette preparatet var mengden titantetraklorid 1,25 mmol/g heksametyldisilazan-behandlet silisiumdioksyd.

10

Prøver av den kulemalte suspensjonen ble prøvet ved en homopolymerisasjon av etylen ved 220°C slik det er beskrevet i eksempel 3, bortsett fra at man tilsatte 0,71 kg/cm² av hydrogen. De resultater som er angitt nedenfor, viser at kokatalysatorforbindelsen kan brukes for å regulere smelteindeksen på polyetylen av høy densitet fremstilt ved høye temperaturer.

15

	Kokatalysator	Reaktivitet (g/g Ti)/min	Smelteindeks
	DEAC	9000	10
20	25 mol-% DEAC 75 mol-% TIBAO	4800	4,4

Eksempel 5

25

Det ble fremstilt en katalysatorsuspensjon i en nitrogen-renset beholder som beskrevet i eksempel 1. I dette tilfellet ble en etylaluminiumdikloridoppløsning (25 vekt-% i "Isopar H") tilsatt en 10 vekt-% oppløsning av butyletylmagnesium i heptan. Reaksjonsproduktet ble tilsatt en 0,25 molar oppløsning av TiCl₄ i "Isopar H". Forholdet mellom ingrediensene var BEM/EADC/TiCl₄ = 5/20/1 og konsentrasjonen av titanforbindelsene i den endelige katalysatorsuspensjonen var 28,9 mmol/l.

30

35

Denne katalysatoren ble prøvet ved en etylen-buten-kopolymerisering slik dette er beskrevet i eksempel 2 med DEAC og TIBAO som kokatalysatorer, respektivt.

165805

16

<u>Kokatalysator</u>	<u>Reaktivitet (g/g Ti)/min</u>	<u>Smelteindeks</u>	<u>Metylgrupper pr. 1000 karbonatomer</u>
TIBAO	23000	6,1	40,2
DEAC	8400	7,9	37,8

5

Dette eksempel viser at kokatalysatoren som benyttes i foreliggende oppfinnelse gir høyere reaktivitet med denne type katalysator enn den tidligere kjente DEAC-kokatalysator.

10 Eksempel 6

En 15 g-mmol mengde av diheksylmagnesium i form av en 22,9 vekt-% oppløsning i heptan ble ved romtemperatur blandet med 1,5 mmol titantetraisopropoksyd i en 0,25 M oppløsning i "Isopar H". Hydrogenkloridgass ble ført over reaksjons-

15 blandingen som ble holdt i en rundkolbe. Hydrogenkloridet hadde omtrent atmosfærisk trykk, og behandlingen ble fortsatt i 15 minutter og hele tiden ble reaksjonsblandingen omrørt.

20 Etter 15 minutter ble uomsatt HCl rensset ut ved hjelp av nitrogen. Den endelige katalysatorsuspensjonen hadde en gul-brun farge.

Denne katalysatorsuspensjonen ble prøvet ved en etylen-
25 buten-kopolymerisering slik det er beskrevet i eksempel 2. I en prøve var DEAC kokatalysatoren, mens i det annet tilfelle var TIBAO kokatalysatoren.

	<u>Reaktivitet (g/g Ti)/min</u>	<u>MI</u>
30 TIBAO		
(foreliggende oppfinnelse)	2600	1,9
DEAC		
(sammenligning)	8800	25,3

35

I dette eksempel har katalysatorsystemet som anvendes i foreliggende fremgangsmåte, mindre reaktivitet enn katalysatorsystemet med DEAC-kokatalysatoren. Imidlertid vil førstnevnte

system gi et kopolymerprodukt med langt lavere smelteindeks. Evnen til å senke smelteindeksen ved høytemperaturkopolymerisering vil være meget viktig ved kommersiell fremstilling av LLDPE-produkter.

5

Alle deler og prosentsatser er her angitt pr. vekt hvis intet annet er angitt.

10 Forkortelser

De følgende forkortelser vil identifisere kjemiske ingredienser og produktegenskaper.

BMSA - n-butylmagnesium-bis(trimetylsilyl)amid

DEAC - dietylaluminiumklorid

15 EADC - etylaluminiumdiklorid

HDPE - polyetylen med høy densitet

LDPE - polyetylen med lav densitet

LLDPE - lineær polyetylen med lav densitet

MI - smelteindeks

20 TIBAL - triisobutylaluminium

TIBAO - tetraisobutyldialuminiumoksyd

25

30

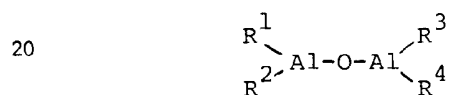
35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for polymerisasjon av etylen eller
 kopolymerisasjon av etylen med en eller flere 1-olefiner,
 5 k a r a k t e r i s e r t v e d at man polymeriserer
 eller kopolymeriserer nevnte etylen eller nevnte etylen og
 1-olefiner under polymerisasjonsbetingelser ved en temperatur
 over ca. 160°C i nærvær av et katalysatorsystem innbefattende:

10 (a) en katalysator inneholdende en katalytisk aktiv
 overgangsmetallforbindelse og en forbindelse eller
 kompleks av magnesium valgt fra dialkylmagnesium-
 forbindelser, komplekser av dialkylmagnesium og
 15 trialkylaluminium, og organomagnesiumsilylamid-
 forbindelser; og

(b) en kokatalysator omfattende minst en forbindelse
 med formelen:



hvor R^1-R^4 er like eller forskjellige alkylgrupper
 som hver har mellom 1 og 12 karbonatomer,

25 og hvor atomforholdet for aluminium i kokatalysatoren til
 overgangsmetallet i katalysatoren er mellom 10 og 300.

30 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
 s e r t v e d at alkylgruppene R^1-R^4 er like.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i -
 s e r t v e d at hver nevnte alkylgruppe R^1-R^4 er iso-
 35 butyl.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at nevnte alkylgrupper R^1 - R^4 velges fra
etyl-, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, 4-metylpentyl,
n-heksyl og dodecyl.
- 5 5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at overgangsmetallet er titan, og at nevnte
kokatalysator i (b) er den eneste kokatalysatoren.
- 10 6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at katalysatoren omfatter titan og en
dialkylmagnesiumforbindelse.
- 15 7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at polymerisasjonen eller kopolymerisasjonen
utføres ved trykk mellom 1.071,4 og 2.857,1 kg/cm² og ved en
temperatur mellom 190 og 300°C uten oppløsningsmiddel.
- 20 8. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at polymerisasjonen eller kopolymerisasjonen
utføres i nærvær av et oppløsningsmiddel ved et trykk mellom
35,7 og 214,3 kg/cm² og en temperatur mellom 170 og 250°C.
- 25 9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at konsentrasjonen av nevnte katalysator er
minst 1×10^{-4} mol/liter, fortrinnsvis minst 3×10^{-4} mol/liter.
- 30 10. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at reaksjonen utføres i en beholder, og
at nevnte etylen eller nevnte etylen og 1-olefin innføres i
beholderen før innføring av katalysatorsystemet.
- 35 11. Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at katalysatoren og kokatalysatoren kombi-
neres med hverandre før innføringen i beholderen.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at katalysatoren og kokatalysatoren innføres
i beholderen separat.