



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137828

(51) Int. Cl.² C 08 F 110/02, C 08 F 4/62

(21) Patensøknad nr. 3842/71

(22) Inngitt 18.10.71

(23) Løpedag 18.10.71

(41) Alment tilgjengelig fra 21.04.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 23.01.78

(30) Prioritet begjært 20.10.70, Luxembourg, nr. 61899

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for polymerisasjon av etylen, samt katalytisk element for fremgangsmåtens utførelse.

(71)(73) Søker/Patenthaver SOLVAY & CIE,
Rue du Prince Albert 33,
B-1050 Brussel,
Belgia.

(72) Oppfinner ANDRÉ DELBOUILLE, Brussel,
JEAN-LOUIS DERROITTE, Brussel,
Belgia.

(74) Fullmektig Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner DDR patent nr. 75394 (b⁴-1/28)

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for polymerisasjon av etylen som utføres i nærvær av et katalytisk system omfattende en organoaluminiumforbindelse og et katalytisk element.

I søkerens franske patent nr. 1 582 543 beskrives katalysatorer for polymerisasjon av olefiner, som omfatter en fast katalysator oppnådd ved reaksjon mellom et halogeneringsmiddel og et derivat av et overgangsmetall med en fast bærer bestående av en oksygenforbindelse av et toverdig metall. Betingelsene for reaksjonen mellom den faste bærer og halogeneringsmidlet velges slik at det fikseres en halogenmengde som er så stor at atomforholdet halogen/toverdig metall er lavere enn 1. Temperaturen som reaksjonen utføres ved, ligger mellom 20 og 250°C og fortrinnsvis mellom 60 og 150°C. Polymerene som oppnåes ved hjelp av disse katalysatorer, er karakterisert ved relativt lav gjennomsnittsmolekylvekt og anvendes hovedsakelig for sprøytstøpeformål. De passer imidlertid mindre godt for de formål hvor støpingen utføres ved ekstrudering eller blåseekstrudering.

Søkeren har nå funnet at man kan fremstille katalysatorer som er analoge med dem som er beskrevet ovenfor, men som fører til polymerer med høy gjennomsnittsmolekylvekt og som er lette å anvende ved ekstrudering og blåseekstrudering. Disse katalysatorer skiller seg fra dem som er beskrevet ovenfor ved det at de er fluorert, at atomforholdet halogen/toverdig metall er over 1 og at reaksjonen med halogeneringsmidlet utføres ved en temperatur over 150°C.

Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for polymerisasjon av etylen, ifølge hvilken man arbeider i nærvær av et katalytisk system som omfatter en organoaluminiumforbindelse og et katalytisk element oppnådd ved omsetning av en oksygenholdig forbindelse av magnesium med et fluoreringsmiddel og med et derivat

av et metall utvalgt blant titan og vanadium, idet reaksjonen mellom den oksygenholdige forbindelse og fluoreringsmidlet utføres ved en temperatur mellom 150 og 450°C, og fremgangsmåten er karakterisert ved at det anvendes et reaksjonsprodukt av den oksygenholdige forbindelse med fluoreringsmidlet hvor fluor/magnesium-atomforholdet er høyere enn 1, fortrinnsvis høyere enn 1,3.

Oksygenforbindelsene av magnesium velges fortrinnsvis blant de følgende forbindelser:

MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $3 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
saltene av uorganiske syrer, f.eks. MgCO_4 ,
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgSiO eller MgCO_3 ,
alkoksydene hvis radikaler har 1-20 og fortrinnsvis
1-10 karbonatomer: f.eks. $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$,
 $\text{Mg}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$ eller $\text{Mg}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_2$,
fenatene hvis radikaler har 1-20, fortrinnsvis 1-10 karbon-
atomer: f.eks. $\text{Mg}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$,
saltene av organiske syrer avledet av syrer med 1-20,
fortrinnsvis 1-10 karbonatomer i molekylet: f.eks.
 $\text{Mg}(\text{OOCCH}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{OOCCH}_3\text{H}_7)_2$ eller $\text{Mg}(\text{OOCCH}_6\text{H}_5)_2$.

Man kan også anvende oksygenforbindelser av toverdige metaller som omfatter andre radikaler bundet til magnesium enn oksygen eller slike som er bundet ved hjelp av mellomliggende oksygen. Blant disse andre radikaler kan nevnes halogenradikalene. Man kan forøvrig anvende oksygenforbindelser som i det minste har én binding toverdig metall-oksygen pr. toverdig metallatom. Eksempler på denne type forbindelse er $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ og $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$.

Disse oksygenforbindelser er vanligvis faste. Deres granulometri er ikke kritisk. Av bekvemmelighetshensyn foretrekker man imidlertid å anvende dem i form av partikler med gjennomsnittlig diameter mellom 1 og 500 μm og fortrinnsvis mellom 40 og 200 μm .

Alle de kjente fluoreringsmidler kan anvendes innen oppfinnelsens ramme. Blant de oftest anvendte kan nevnes:

hydrogenfluorid,
fluorider av metaller og ammonium: f.eks. KF , $\text{KF} \cdot \text{HF}$,
 NH_4F og $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$,
komplekse metall- og ammoniumfluorider: f.eks. Na_2SiF_6
og $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Reaksjonen mellom oksygenforbindelsen og fluoreringsmidlet utføres fortrinnsvis før reaksjonen med derivatet av titan eller

vanadium. Den kan utføres i henhold til hvilken som helst prosess som er forlikelig med egenskapene til fluoreringsmidlet som anvendes. Man kan således anvende fluoreringsmidlet:

- i gass- eller dampform, ren eller i blanding med en inertgass,
- i flytende tilstand, ren eller fortynnet med en inert væske,
- i oppløst tilstand,
- i fast form, ved fast/fast-reaksjon eller ved frigjøring av en flyktig fluorforbindelse.

Temperaturen som reaksjonen utføres ved, ligger mellom 150 og 450°C og fortrinnsvis mellom 200 og 400°C. De beste resultater oppnåes mellom 250 og 300°C. Når reaksjonen utføres ved meget lave eller meget høye temperaturer, er de katalytiske systemer som oppnåes, mindre aktive.

De andre reaksjonsbetingelser velges slik at man oppnår et produkt, fast det også, hvor konsentrasjonene av magnesium og fluor er slik at atomforholdet fluor/toverdig metall er over 1, fortrinnsvis over 1,3. De beste resultater oppnåes når forholdet er over 1,6. I visse tilfeller er det til og med over 2. Forskjellige forklaringer kan bringes for dette fenomen. Man kan spesielt anta at visse reaksjonspartnere som anvendes under fremstillingen av det katalytiske element, eller visse biprodukter likeledes fikseres kjemisk og at det katalytiske element inneholder fluor som ikke er direkte fiksert på magnesiumet. Foruten fluor og magnesium inneholder produktet også andre elementer, men i mindre betydelige andeler.

Reaksjonens varighet er vanligvis mellom 10 minutter og 24 timer. Den totale mengde av fluoreringsmidlet som anvendes, er minst lik den som er støkiometrisk nødvendig for å nå det ønskede forhold fluor/magnesium. Konsentrasjonen bestemmes likeledes som funksjon av de andre reaksjonsbetingelser og det ønskede forhold.

Fluorkomplekset, som er reaksjonsproduktet, er fast. Det skilles vanligvis fra reaksjonspartnerne som ikke er forbrukt og tørkes eventuelt, f.eks. under vakuum. Man kan likeledes underkaste det en aktiveringsbehandling ved oppvarming til en temperatur likeledes mellom 150 og 450°C og fortrinnsvis mellom 200 og 350°C. Varigheten av denne behandling kan være mellom 1 og 24 timer. Behandlingen kan likeledes utføres ved redusert trykk.

Etter reaksjonen mellom oksygenforbindelsen av magnesium med fluoreringsmidlet, bringes det faste, fluorerte kompleks til å reagere med et derivat av titan eller vanadium for fremstilling av det katalytiske element. De beste resultater oppnåes med titan-derivater.

Som derivat kan man anvende halogenider, oksyhalogenider, alkoksyhalogenider, oksyalkoksyder og alkoksyder. Når man anvender halogenforbindelser, foretrekker man å anvende de bromerte og klorerte derivater. Når man anvender forbindelser som omfatter alk-oksydradikaler, velger man fortrinnsvis blant dem hvis alkoksydradikaler, lineære eller forgrenede, har 1-20 karbonatomer og mer spesielt 1-10 karbonatomer. Eksempler på anvendelige forbindelser er: TiCl_4 , TiBr_4 , VCl_4 , VOCl_3 , VOBr_3 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{Oic}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$, $\text{VO}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_3$ og $\text{Ti}(\text{Oic}_4\text{H}_9)_4$. De beste resultater oppnåes med TiCl_4 .

Reaksjonen med derivatet kan utføres i henhold til hvilken som helst metode som er forenelig med reaksjonspartnerens fysikalske form. Derivatet kan anvendes i form av gass eller damp, eventuelt fortynnet med en inertgass, i flytende form eller i form av løsning. Som løsningsmiddel anvender man vanligvis et inert hydrokarbonløsningsmiddel, f.eks. butan, pentan, heksan, heptan, cykloheksan, metylcykloheksan eller deres blandinger. En spesielt bekvem måte å gå frem på består i å bringe det faste fluorkompleks i suspensjon i det rene derivat, bragt i og holdt i flytende tilstand. Man kan også utføre reaksjonen ved å vaske det faste fluorkompleks ved hjelp av derivatet når dette er flytende under reaksjonsbetingelsene.

Temperaturen og trykket som reaksjonen utføres ved, er ikke kritisk. Generelt arbeider man av bekvemmelighetshensyn ved atmosfæretrykk og ved temperaturer mellom 0 og 300°C og fortrinnsvis mellom 20 og 150°C . En spesielt bekvem teknikk består i å arbeide i derivatet som holdes på kokepunktet.

Reaksjonspartnerne holdes i kontakt i en tid som er tilstrekkelig til at det blir kjemisk fiksering av derivatet av titan eller vanadium. Generelt fullføres denne fiksering i løpet av ca. 1 time.

Etter reaksjonen oppsamler man separat det katalytiske element som likeledes er fast. Det kan eventuelt utsettes for en ekstraksjonsbehandling ved hjelp av derivatet som anvendes for reaksjonen. Etter dette vaskes det vanligvis med et inert hydrokarbonløsningsmiddel, f.eks. butan, pentan, heksan, heptan, cykloheksan,

metylcykloheksan og deres blandinger. Denne vasking gjør det mulig å fjerne overskuddet av reaksjonspartnere og biproduktene fra reaksjonen som simpelthen er adsorbert på overflaten av det katalytiske element.

Når man utfører elementæranalysen av det katalytiske element etter vaskingen, finner man at det katalytiske element inneholder en viss mengde titan eller vanadium. Denne mengde ligger over 0,1 mg/g og vanligvis over 1 mg/g. Dette viser at det er foregått kjemisk fiksering av derivatet.

Det katalytiske element i henhold til oppfinnelsen omfatter likeledes andre elementer som stammer fra reaksjonspartnere og spesielt fra magnesiumet og fra fluoret. Generelt forblir atomforholdet fluor/magnesium over 1 og til og med over 1,3. Det er over 1,6 for de mest aktive katalytiske elementer.

De katalytiske systemer i henhold til oppfinnelsen omfatter likeledes en organoaluminiumforbindelse. De beste resultater oppnåes med alkylaluminium.

Man kan anvende totalt alkylerte forbindelser hvis alkylkjeder generelt omfatter 1-20 og fortrinnsvis 1-10 karbonatomer og som er rettkjedet eller forgrenet, f.eks. trimetylaluminium, trietylaluminium, triisobutylaluminium, trioktylaluminium og tridecylaluminium.

Man kan likeledes anvende alkylaluminiumhydridene hvor alkylradikalene også omfatter 1-20 og fortrinnsvis 1-10 karbonatomer, f.eks. diisobutylaluminiumhydrid. Likeledes egnet er alkylhalogenidene av aluminium hvor alkylradikalene også omfatter 1-20 og fortrinnsvis 1-10 karbonatomer, f.eks. etylaluminiumseskviklorid, dietylaluminiumklorid og diisobutylaluminiumklorid.

Endelig kan man anvende organoaluminiumforbindelser oppnådd ved reaksjon mellom trialkylaluminium eller dialkylaluminiumhydrider hvis radikaler har 1-20 karbonatomer, med diolefiner med 4-20 karbonatomer. Blant disse forbindelser finner man dem som med en fellesbetegnelse kalles isoprenylaluminium.

Polymerisasjonsmetoden i henhold til oppfinnelsen kan utføres i henhold til hvilken som helst kjent metode:

i løsning eller i suspensjon i et hydrokarbonløsningsmiddel eller -fortynningsmiddel eller også i gassfase. For frem-

gangsmåtene som utføres i løsning eller i suspensjon, anvender man inerte hydrokarbon-løsningsmidler eller -fortynningsmidler som er analoge med dem som anvendes for vasking av det katalytiske element:

De er fortrinnsvis alifatiske eller cykloalifatiske hydrokarboner, f.eks. butan, pentan, heksan, heptan, cykloheksan, metylcykloheksan eller deres blandinger. Man kan likeledes utføre polymerisasjonen i monomeren eller i en av monomerene som holdes i flytende tilstand.

Polymerisasjonstrykket ligger generelt mellom atmosfæretrykk og 100 kg/cm^2 , fortrinnsvis på 5 til 50 kg/cm^2 . Temperaturen holdes generelt mellom 20 og 120°C og fortrinnsvis mellom 60 og 100°C . Polymerisasjonen kan utføres kontinuerlig eller diskontinuerlig.

Organoaluminiumforbindelsen og det katalytiske element kan tilsettes separat til polymerisasjonsmiljøet. Man kan likeledes bringe dem i kontakt ved en temperatur mellom -40 og 80°C , i et tidsrom som kan gå opp til 2 timer, før de innføres i polymerisasjonsreaktoren. Man kan også bringe dem i kontakt i flere etapper eller også tilsette bare en del av organoaluminiumforbindelsen før reaktoren eller også tilsette flere forskjellige organoaluminiumforbindelser.

Den totale mengde av organoaluminiumforbindelsen som anvendes, er ikke kritisk. Den ligger generelt mellom $0,02$ og 50 mmol pr. dm^3 av løsningsmidlet, fortynningsmidlet eller reaktorens volum og fortrinnsvis mellom $0,2$ og 5 mmol/dm^3 .

Mengden av det katalytiske element som anvendes, er avhengig av innholdet av titan eller vanadium i elementet. Den velges vanligvis slik at konsentrasjonen ligger mellom $0,001$ og $2,5$ og fortrinnsvis mellom $0,01$ og $0,25 \text{ m.at.-g metall pr. dm}^3$ av løsningsmiddel, fortynningsmiddel eller reaktorvolum.

Forholdet mellom mengdene av organoaluminiumforbindelse og det katalytiske element er heller ikke kritisk. Man velger det vanligvis slik at forholdet organoaluminiumforbindelse/titan eller vanadium, uttrykt i mol/atom-g , er over 1 og fortrinnsvis over 10.

Gjennomsnittsmolekylvekten for polymerene som fremstilles i henhold til fremgangsmåten, kan reguleres ved tilsetning til polymerisasjonsmiljøet av et eller flere midler som modifierer molekylvekten, slik som hydrogen, dietylsink eller dietylkadmium, alkoholene eller karbonsyreanhydridet.

Den spesifikke vekt av polyetylen som fremstilles i henhold til oppfinnelsen kan likeledes reguleres ved tilsetning til polymerisasjonsmiljøet av et alkoksyd av et metall fra gruppene IVA og Va i det periodiske system. Man kan fremstille polyetylen med spesifikk vekt mellom verdiene for polyetylen fremstilt i henhold til en høytrykksprosess og verdiene for klassisk polyetylen med høy tetthet.

Blant de alkoksyder som passer for denne regulering, anvendes spesielt forbindelser av titan og vanadium hvis radikaler inneholder 1-20 karbonatomer. Blant disse kan nevnes $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ og $\text{Ti}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gjør det mulig å fremstille polyetylen med bemerkelsesverdig høy produktivitet. Således overstiger produktiviteten, uttrykt i g polyetylen pr. g katalytisk element, 500 og ofte til og med 1500. Ellers er innholdet av titan eller vanadium i det katalytiske element relativt lavt. Dette gjør at mengden av disse metaller som er til stede i form av katalytisk rest i polymeren, likeledes er meget lavt, oftest under 20 ppm. Følgelig behøver polymeren ikke å bli rensset før den anvendes, hvilket utgjør en meget stor fordel, da rensningen er den operasjon som er mest kostbar og vanskeligst under ferdiggjøringen av polymerene.

Forøvrig er polyetylen som oppnåes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, bemerkelsesverdig på grunn av sine

137828

fysikalske egenskaper. Spesielt er polyetylenet karakterisert ved en spesielt høy gjennomsnittsmolekylvekt og følgelig ved meget lav smelteindeks. Til og med ved polymerisasjon ved høy temperatur og ved anvendelse av en høy konsentrasjon av et middel for senkning av molekylvekten, oppnår man polyetylen med smelteindeks (under 2,16 kg) under 1 og med high-load smelteindeks (21,6 kg) lavere enn 5. Forøvrig er polyetylen som fremstilles ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen karakterisert ved en meget snever molekylvektsfordeling selv om polymerisasjonen utføres ved sterk hydrogenkonsentrasjon, og selv om sistnevnte har til effekt å forstørre fordelingen av molekylvektene. Således oppnåes lettpolyetylen med smelteindeks lavere enn 1, karakterisert ved en faktor C_d lavere enn 7. Faktoren C_d er definert i søkerens franske patent nr. 1 582 942 og tjener til å karakterisere molekylvektfordelingen. Jo mindre den er, jo snevrere er fordelingen.

Polyetylen som har disse egenskaper, er spesielt interessant for ekstruderings- eller blåseekstruderingsformål. Det gjør det mulig å anvende spesielt høye ekstruderingshastigheter uten at smeltebruddfenomenet viser seg, og dette til tross for deres snevre molekylvekt-

fordeling.

Følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1.

Man blander omhyggelig 40 g hydromagnesitt $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ med 60 g ammoniumfluorid NH_4F og innfører blandingen i en kvartsreaktor på ca. 1 liter. Reaktoren oppvarmes til 290°C , og man innfører gjennom bunnen en nitrogenstrøm som er tilstrekkelig til å bringe de faste produkter som befinner seg i reaktoren, i suspensjon. Man holder temperaturen konstant i 15 timer og stanser så reaksjonen.

Fluorkomplekset, produktet fra reaksjonen mellom hydromagnesitt og ammoniumfluorid, inneholder 612 mg/g fluor og 353 mg/g magnesium. Atomforholdet F/Mg er altså 2,2.

Man innfører reaksjonsproduktet i en glassreaktor på 500 ml og tilsetter 200 ml TiCl_4 . Temperaturen bringes til ca. 130°C , og man oppvarmer under tilbakeløpskjøling i 1 time. Man skiller det katalytiske element, som er fast, fra. Man vasker ved hjelp av tørt heksan til ethvert spor av klorert produkt er forsvunnet fra vaskeløsningsmiddelet. Man tørker så under vakuum.

Det katalytiske element inneholder 585 mg/g fluor, 361 mg/g magnesium, 27 mg/g klor og 13 mg/g titan.

I en polymerisasjonsreaktor av rustfritt stål på 1,5 l innføres 0,5 l heksan, 68 mg av det katalytiske element og 200 mg triisobutylaluminium i form av en 10% løsning i heksan. Temperaturen i reaktoren bringes til 85°C , og man innfører etylen under et partialtrykk på 10 kg/cm^2 og hydrogen likeledes av 10 kg/cm^2 . Man holder totaltrykket konstant ved kontinuerlig tilsetning av etylen. Likeledes holdes temperaturen konstant.

Etter 1 time stanses polymerisasjonen. Man utlufter reaktoren og oppsamler polymeren, som tørkes.

Man oppnår 110 g polyetylen. Timeproduktiviteten er altså 1620 g PE/g katalytisk element. Den spesifikke aktivitet pr. time, vekt av titan som er anvendt og pr. kg/cm^2 etylen er $12.500 \text{ g PE/t.g Ti.kg/cm}^2 \text{ C}_2\text{H}_4$.

Det oppnådde polyetylen karakteriseres ved en smelteindeks på 0,14 g/10 min (målt i henhold til ASTM D 1238-57 T - belastning 2,16 kg), en faktor C_d lavere enn 6 (målt i henhold til den metode som er beskrevet i fransk patent nr. 1.582.942) og et forhold mellom gjennomsnittsmolekylvekten i vekt og gjennomsnittsmolekylvekten i tall på 2,8. Den har altså på samme tid meget høy gjennomsnittsmolekylvekt

og meget snever molekylvektsfordeling.

EKSEMPEL 2.

Dette eksempel gis for sammenligningens skyld. Istedenfor det katalytiske element i henhold til oppfinnelsen anvendes et element fremstilt ved omsetning av et magnesiumfluorid (produkt med handelsbetegnelsen "BDH") og titantetraklorid under betingelser som er identiske med dem som er angitt i eksempel 1.

Det oppnådde katalytiske element inneholder 0,75 mg/g titan.

Polymerisasjonen utføres som angitt i eksempel 1 med unntagelse av at man anvender 2,863 g katalytisk element og 1,0 g triisobutylaluminium og at man arbeider under et gjennomsnittlig etylen-trykk på 13,8 kg/cm².

Man oppnår 137 g polymer. Timeproduktiviteten er 36 g PE/g katalytisk element og den spesifikke aktivitet 4700 g PE/t.g Ti. kg/cm² C₂H₄.

Dette forsøk viser at, når man går ut fra magnesiumfluorid istedenfor fluorkomplekset i henhold til oppfinnelsen, oppnår man katalytiske elementer som er meget mindre aktive: timeproduktiviteten er ikke mer enn 2% avreferanseprøven og den spesifikke aktivitet er redusert med mer enn 60%.

EKSEMPLER 3 til 5.

Disse forsøk er utført under de samme betingelser som angitt i eksempel 1 med unntagelse av de spesielle betingelser som er angitt i tabell 1 nedenunder. I eksempel 5 er hydrogenets partialtrykk 4 kg/cm² istedenfor 10 kg/cm².

Tabell I.

	Eks.3	Eks.4	Eks.5
Temperatur som reaksjonen mellom $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ og NH_4F utføres ved,	160	400	560
Innhold av F i fluorkomplekset, mg/g	547	477	602
Innhold av Mg i fluorkomplekset, mg/g	290	358	345
Atomforholdet F/Mg i fluorkomplekset	2,41	1,70	2,23
Innhold av F i det katalytiske element, mg/g	410	543	599
Innhold av Mg i det katalytiske element, mg/g	225	345	339
Innhold av Ti i det katalytiske element, mg/g	53	7,2	3,1
Innhold av Cl i det katalytiske element, mg/g	165	19	6,2
Anvendt mengde katalytisk element, mg	72	69	68
Oppnådd mengde PE, g	5	83	20
Timeproduktivitet, g PE/g katalytisk element	70	1200	290
Spesifikk aktivitet, g PE/t.g $\text{Ti} \cdot \text{kg}/\text{cm}^2 \text{C}_2\text{H}_4$	1800	16700	9500
Smelteindeks for PE, g/10 min (belastning 2,16 kg)	0,09	0,05	0,25 ^x

^xhigh-load smelteindeks (21,6 kg)

Disse forsøk sammenholdes med eksempel 1. Resultatene som er gjengitt i tabell I, viser at temperaturen som reaksjonen mellom oksygenforbindelsen og fluoreringsmiddelet utføres ved, øver en tungtveiende innflytelse på det katalytiske elements ytelse.

Denne innflytelse er likeledes tydelig vist i de eksempler som følger.

EKSEMPLER 6 til 9.

Disse forsøk er utført under de samme betingelser som angitt i eksempel 1 med unntagelse av det som vedrører typen forbindelse, som her er magnesiumetylat $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ og hydrogenets partialtrykk som er 4 kg/cm^2 . Disse spesielle angivelser for forsøkene er gjengitt i tabell II nedenunder.

Tabell II.

	Eks.6	Eks.7	Eks.8	Eks.9
Temperatur som reaksjonen mellom $\text{mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ med NH_4F utføres ved, $^\circ\text{C}$	150	250	300	400
Innhold av F i fluor-komplekset, mg/g	622	532	607	593
Innhold av Mg i fluor-komplekset, mg/g	355	373	358	299
Atomforholdet F/Mg i fluorkomplekset	2,24	1,82	2,17	2,54
Innhold av F i det katalytiske element, mg/g	480	516	582	578
Innhold av Mg i det katalytiske element, mg/g	316	370	287	260
Innhold av Cl i det katalytiske element, mg/g	28	25	4,7	2,7
Innhold av Ti i det katalytiske element, mg/g	12	6,2	3,1	1,3
Anvendt mengde katalytisk element, mg	52	53	51	52
Oppnådd mengde PE, g	42	38	16	4
Timeproduktivitet, g PE/g katalytisk element	810	720	310	80
Spesifikk aktivitet, g PE/t.g.Ti.kg/ Cm^2 C_2H_4	6700	11600	10100	5900
Smelteindeks for PE, g/10 min (belastning 2,16 kg)	0,20 ^x	0,43 ^x	0,23	0,18

^x high-load smelteindeks (21,6 kg)

Resultatene for disse forsøk, komplettert med resultatene fra forsøkene 1 og 3 til 5, viser tydelig at temperaturen for reaksjonen mellom halogeneringsmiddelet betinger det katalytiske elements ytelse. Ved lav temperatur er timeproduktiviteten akseptabel, men den spesifikke aktivitet er dårlig. Dette viser at innholdet av derivat av metallene fra gruppene IVa, Va og VIa i polymerene er altfor høyt og polymerene må renses. Ved høy temperatur blir den spesifikke aktivitet dårlig og forøvrig avtar produktiviteten meget sterkt. Følgelig blir innholdet av aske i polymerene prohibitivt.

EKSEMPEL 10.

Man innfører 30 g magnesiumoksyd MgO i en stålreaktor på 1 liter. Temperaturen bringes til 283°C , og man innfører gjennom bunnen av reaktoren en gassformig blanding av 50 mol% hydrogenfluorid og 50 mol% nitrogen. Gassinnstrømningen er 45 l/t ved normaltrykk. Man holder temperaturen konstant og spylingen ved hjelp av gassblandingen til mengden av hydrogenfluorid som strømmes ut fra reaktoren er lik den som går inn.

Fluorkomplekset, produktet fra reaksjonen mellom MgO og HF , inneholder 596 mg/g fluor og 378 mg/g magnesium. Atomforholdet F/Mg er altså 1,81.

Man innfører reaksjonsproduktet i en glassreaktor på 500 ml og behandler det med 200 ml TiCl_4 som angitt i eksempel 1.

Det således fremstilte katalytiske element inneholder 525 mg/g fluor, 359 mg/g magnesium, 13 mg/g klor og 9,7 mg/g titan.

Man utfører et polymerisasjonsforsøk som angitt i eksempel 1 med unntagelse av at man anvender 39 mg av det katalytiske element og at nitrogentrykket er 8 kg/cm^2 .

Man oppnår 91 g polymer. Timeproduktiviteten er 2340 g PE/g katalytisk element. Den spesifikke aktivitet er 24.000 g PE/t. g $\text{Ti.kg/cm}^2 \text{ C}_2\text{H}_4$. Smelteindeksen for det oppnådde polyetylen er 0,06 g/l/ min (belastning: 2,16 kg).

EKSEMPEL 11.

Man arbeider som angitt i eksempel 10 med unntagelse av at man anvender 30 g magnesiumetylal $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Fluorkomplekset, produktet fra reaksjonen mellom $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ og HF inneholder 574 mg/g fluor og 344 mg/g magnesium, og atomforholdet F/Mg er 2,12.

Det katalytiske element inneholder 522 mg/g fluor, 320 mg/g

magnesium, 44 mg/g klor og 24 mg/g titan.

Polymerisasjonen utføres som angitt i eksempel 1 med unntagelse av at man anvender 51 mg av det katalytiske element. Man oppnår 67 g polymer. Timeproduktiviteten er 1310 g PE/g katalytisk element. Den spesifikke aktivitet er 5500 g PE/t.g $\text{Ti.kg/cm}^2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. Smelteindeksen for det oppnådde polyetylen er 0,14 g/10 min (belastning: 2,16 kg).

EKSEMPEL 12.

Man arbeider som angitt i eksempel 11 med unntagelse av at det katalytiske element anvendes i en mengde av 101 mg og at den organometalliske forbindelse er triheksadecylaluminium. Det anvendes en mengde av 720 mg. Forøvrig er etylenets partialtrykk 5 kg/cm^2 og hydrogenets 7 kg/cm^2 .

Man oppnår 68 g polymer. Timeproduktiviteten er 670 g PE/g katalytisk element. Den spesifikke aktivitet er 5600 g PE/t.g $\text{Ti.kg/cm}^2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. Smelteindeksen for det oppnådde polyetylen er 0,14 g/10 min (belastning: 2,16 kg).

EKSEMPEL 13.

Man arbeider som angitt i eksempel 12 med unntagelse av at man anvender 72 mg trimetylaluminium som organometallisk forbindelse.

Man oppnår 29 g polymer. Timeproduktiviteten er 290 g PE/g katalytisk element. Den spesifikke aktivitet er 2400 g PE/t.g $\text{Ti.kg/cm}^2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. Smelteindeksen for den oppnådde polymer er 0,14 g/10 min (belastning: 2,16 kg).

EKSEMPEL 14.

Man blander omhyggelig 45 g hydromagnesitt $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ med 55 g $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ som angitt i eksempel 1, men ved en temperatur på 270°C .

Fluorkomplekset, reaksjonsproduktet, inneholder 446 mg/g fluor og 356 mg/g magnesium. Atomforholdet F/Mg er altså 1,97.

Man utfører så fremstillingen av det katalytiske element som angitt i eksempel 1. Det inneholder 526 mg/g fluor, 342 mg/g magnesium, 34 mg/g klor og 14 mg/g titan.

Man polymeriserer deretter som angitt i eksempel 1, men anvender 62 mg katalytisk element. Man oppnår 109 g polyetylen med smelteindeks lik 0,67. Timeproduktiviteten er altså 1760 g PE/g katalytisk element og den spesifikke aktivitet er 12.550 g PE/t.g $\text{Ti.kg/cm}^2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$.

EKSEMPEL 15

Man blander $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ med ammoniumfluorid i atomforholdet $\text{F}/\text{Mg} = 2,5$ og oppvarmer den til 300°C i 5 timer i henhold til den arbeidsmetode som er beskrevet i eksempel 1.

Det således oppnådde fluorkompleks inneholder 382 g/kg Mg og 549 g/kg F. Atomforholdet F/Mg er altså 1,84.

Dette produkt impregneres med VOCl_3 ved ekstraksjon i 1 time, det oppnådde faste stoff skilles fra, vaskes med heksan og tørkes som angitt i eksempel 1.

102 mg av den faste katalysator anvendes for et polymerisasjonsforsøk som utføres som angitt i eksempel 1. Man oppnår 12 g polyetylen, hvilket tilsvarer en katalytisk timeproduktivititet på 12 g PE/g fast stoff.atm. C_2H_4 .

EKSEMPEL 16

Den i eksempel 10 fremstilte polymer ble sammenlignet med polymeren fra eksempel 6 i henhold til DDR-patent nr. 75 394. Dataene er sammenstilt i nedenstående tabell, som viser at kombinasjonen av parameterne fluor/magnesium-atomforholdet og fluore-ringstemperaturen er essensiell for fremstilling av katalytiske elementer hvis produktivitet er meget høyere enn produktiviteten til de katalytiske faste stoffer i henhold til DDR-patentet. Den fordelaktige konsekvens av dette er en vesentlig reduksjon i polymerens askeinnhold (og spesielt i dens halogeninnhold som ellers initierer korrosjon av utstyret og nedbrytning av polymeren).

TABELL

Eksempel	Nr. 6 i henhold til DDR-patent nr. 75 394	Eksempel 10 i henhold til foreliggende oppfinnelse
Bærer	MgO	
Type halogeneringsmiddel	Blanding av 50 mol% 50 mol% HCl N ₂ og 50 mol% Hf	
Halogeneringsbehandling utført ved (°C)	200	283
X/M-atomforhold	Cl/Mg 0,76	F/Mg 1,81
Halogenmengde i det katalytiske kompleks (mg/g)	408	(Cl + F) 538
Ti-mengde i det katalytiske kompleks (mg/g)	0,6	9,7
Mengde av katalytisk kompleks anvendt (mg)	2445	39
Vekt av utvunnet polyetylen (g)	138	91
Timeproduktivitet (g PE/h x g katalytisk kompleks)	ca. 30	2340
Spesifikk aktivitet (g PE/h x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄)	23 800	24 000
Halogenmengde i det utvunne polyetylen (g/kg)	Etter to timers kjøring 7,1 (klor)	Etter én times kjøring 0,23 (fluor + klor)

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for polymerisasjon av etylen, utført i nærvær av et katalytisk system som omfatter en organoaluminiumforbindelse og et katalytisk element oppnådd ved omsetning av en oksygenholdig forbindelse av magnesium med et fluoreringsmiddel og med et derivat av et metall utvalgt blant titan og vanadium, idet reaksjonen mellom den oksygenholdige forbindelse og fluoreringsmidlet utføres ved en temperatur mellom 150 og 450°C, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes et reaksjonsprodukt av den oksygenholdige forbindelse med fluoreringsmidlet hvor fluor/magnesium-atomforholdet er høyere enn 1, fortrinnsvis høyere enn 1,3.

2. Katalytisk element for anvendelse ved fremgangsmåten i henhold til krav 1, fremstilt ved omsetning av en oksygenholdig forbindelse av magnesium med et fluoreringsmiddel og et derivat av titan eller vanadium, idet reaksjonen mellom den oksygenholdige forbindelse og fluoreringsmidlet er utført ved en temperatur mellom 150 og 450°C, k a r a k t e r i s e r t ved at fluor/magnesium-atomforholdet for reaksjonsproduktet mellom den oksygenholdige forbindelse og fluoreringsmidlet er over 1, fortrinnsvis over 1,3.