

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 144948 B

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 817/76 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 08 F 10/02  
(22) Indleveringsdag 26. feb. 1976 C 08 F 6/02  
(24) Løbedag 26. feb. 1976  
(41) Alm. tilgængelig 29. aug. 1976  
(44) Fremlagt 12. jul. 1982  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. -  
(30) Prioritet 28. feb. 1975, 7506436, FR
- (71) Ansøger S.A. SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, 92080 Paris la Defense, FR.  
(72) Opfinder Pierre Gloriod, FR: Bernard Levresse, FR: Jean-Pierre Machon, FR.  
(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

- (54) Kontinuerlig fremgangsmåde til polymerisering og copolymerisering af ethylen.

Den foreliggende opfindelse angår en forbedret fremgangsmåde til fremstilling af polyethylen i overensstemmelse med højtryks- og højtemperaturprocesser, som anvender en katalysator af Ziegler typen.

De sædvanlige processer til polymerisering og copolymerisering af ethylen under høje tryk og ved høje temperaturer gennemføres ved tryk over 500 bar og ved temperaturer over ca. 160°C under anvendelse af kendte katalysatorer. Når reaktionsblandingen forlader højtryksreaktoren (hvor polymerisationsreaktionerne er blevet gennemført), ledes den ned i mindst én separator, hvori arbejdsbetingelserne vælges således, at ethylenet (og, hvor dette er relevant, de andre monomere) i et eller flere trin separeres fra den polymere, som er dan-

net i reaktoren. Trykket i denne første separator er specielt under 500 bar.

Hvis katalysatorer af Ziegler typen, der er effektive over et stort interval af temperaturer og tryk, anvendes i polymerisationsreaktoren, kan arbejdsbetingelserne (temperatur, tryk og opholdstid i nævnte separator(er)) være således, at polymerisationen (eller copolymerisationen) af den monomere (eller de monomere) kan fortsætte og give anledning til uønskede produkter (f. eks. lavmolekylære produkter eller voksarter), hvis dannelse det er ønskeligt at undgå. Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til at undgå sådanne ulemper.

Det er allerede blevet beskrevet i forbindelse med anvendelsen af katalysatorer af Ziegler typen til lavtryks- og lavtemperaturpolymerisation af  $\alpha$ -olefiner at tilsætte forskellige reaktanter (f.eks. alkoholer, epoxider eller alkalimetahydroxider) til reaktionsblandingen med det formål at eliminere organoaluminiumforbindelsen i den polymere ved at få den til at reagere med additivet og gøre dets reaktionsprodukt opløseligt i et opløsningsmiddel (f.eks. alkohol eller vand). Ved den foreliggende opfindelse har reaktanten, som har en anden kemisk karakter end de ovenfor anførte additiver, derimod den funktion at deaktivere katalysatorens to bestanddele, således at dets reaktionsprodukter hermed forbliver i den polymere.

Den foreliggende opfindelse angår følgelig en forbedret fremgangsmåde til polymerisering og copolymerisering af ethylen under et tryk over 500 bar og ved temperaturer over ca.  $160^{\circ}\text{C}$  i nærværelse af katalysatorer, som omfatter et overgangsmetaldderivat og et alkylaluminium, idet reaktionsblandingen gennem en ventil forlader reaktoren og derefter ledes til én eller flere separatorer. Denne fremgangsmåde tilsigter at undgå de sekundære reaktioner, som eventuelt kan finde sted i separatoren eller separatorerne og er kendetegnet ved, at der for at afbryde polymerisationen i reaktionsblandingen, enten i selve reaktoren umiddelbart før afløbsventilen eller ved indgangen til en separator, indsprøjtes mindst ét alkalimetalsalt eller jordalkalimetalsalt af en mættet fedtsyre eller af en aromatisk syre, enten i den rene smeltede tilstand eller i suspension eller i opløsning i en hydrocarbon i en mængde, som er tilstrækkelig til at bevirke deaktivering af katalysatoren, idet nævnte salt er valgt således, at dets reaktionsprodukt med katalysatorbestanddelene forbliver i den

polymere. Nævnte alkalimetalsalt eller jordalkalimetalsalt skal vælges således, at produkterne, som det kunne danne med katalysatorens bestanddele (titanderivater og aluminiumderivater) er inaktive og ikke føres med den monomere (ethylen) under recirkulationen. Ifølge opfindelsen forbliver produkterne, opnået som et resultat af indvirkningen af metalsaltet på katalysatorens bestanddele, i den færdige polymer.

Overgangsmetaldderivatet, der kan anvendes som bestanddel i polymerisationskatalysatoren, er sædvanligvis et titanderivat og mere specielt titantrichlorid, der eventuelt kan indeholde cokrystalliseret aluminiumchlorid. Alkylaluminiumet, der kan anvendes som den anden katalysatorbestanddel, er fortrinsvis et trialkylaluminium, et dialkylaluminiummonohalogenid eller et pentalkylsiloxalan.

Katalysatorerne af den i beskrivelsen til fransk patent nr.

2.027.788 beskrevne art og bestående af et aktiveret fast stof opnået ved omsætning af et halogenderivat af et overgangsmetal (f. eks.  $TiCl_4$ ) med en forbindelse med formelen  $X_m-nM(OR)_n$  og en organometalforbindelse af aluminiumalkyltypen skal betragtes som katalysatorer af Ziegler typen, der kan anvendes i overensstemmelse med opfindelsen. Som sædvanligt på dette område er det indbyrdes forhold af katalysatorbestanddelene således, at atomforholdet  $\frac{Al}{Ti}$  er i alt væsentligt mellem 1 og 10.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes til polymerisering af ethylen og copolymerisering af ethylen med andre monomere, der kan copolymeriseres med ethylen i nærværelse af katalysatorer af denne type. Disse comonomere er f. eks.  $\alpha$ -olefiner såsom propylen eller buten-1.

Ethylenpolymerisationsreaktionen eller copolymerisationsreaktionen kan gennemføres i autoklavreaktorer med omrøring eller i rørreaktorer eller i rækker af reaktorer af enten autoklavtypen eller rørtypen. I alle tilfælde er arbejdsbetingelserne imidlertid således, at reaktionsmediet er homogent, d.v.s. den polymere er opløselig i reaktionsblandingen. Ved denne polymerisationsreaktion er det naturligvis muligt at anvende kendte fremgangsmåder til regulering af de polymeres molekylvægt (f. eks. indsprøjtning af egnede overføringsmidler) eller til forbedring af de resulterende produkters egenskaber (f. eks. indsprøjtning af antioxidanter eller lignende additiver i polymerisationsreaktoren eller ved udgangen fra sidstnævnte).

Polymerisations- eller copolymerisationsreaktionen ifølge opfindelsen gennemføres kontinuerligt. Metalsaltet eller metalsaltene skal derfor indsprøjtes i reaktionsblandingen på det sted i apparaturet, hvor det antages, at polymerisations- eller copolymerisationsreaktionen skal afbrydes. Dette punkt i apparaturet kan befinde sig i en zone i reaktoren, som ligger tæt ved udgangen fra sidstnævnte eller i en af separatorerne, hvori reaktionsblandingen, som forlader reaktoren, opsamles. Det foretrækkes i almindelighed, at materialet indsprøjtes så nær som muligt ved reaktorens afgangsventil.

Den indsprøjtede mængde metalsalt skal være tilstrækkelig til at sikre deaktivering af katalysatoren. Denne deaktivering gennemføres ved at nedbryde mindst en af katalysatorens bestanddele, nemlig overgangsmetaldervivatet og alkylaluminiumet. Det er imidlertid fordelagtigt at anvende tilstrækkeligt metalsalt til, at begge katalysatorens bestanddele kan reagere med dette salt. Ifølge opfindelsen er den anvendte saltmængde fortrinsvis således, at forholdet af milliequivalent-gram af metallet i nævnte salt til milliatom af aluminium og titan indeholdt i katalysatoren er mellem 0,4 og 8.

Blandt alkalimetalsaltene og jordalkalimetalsaltene af mættede fedtsyrer og af aromatiske syrer, der kan anvendes ifølge opfindelsen, skal fortrinsvis nævnes f.eks. natriumstearat, kaliumstearat, calciumstearat, magnesiumstearat, natriumbenzoat, kaliumbenzoat, natriumnaphthenat og kaliumnaphthenat. Alle disse salte kan enten indsprøjtes i ren (smeltet) tilstand eller i suspension eller i opløsning i en hydrocarbon.

De væsentligste industrielle fordele ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er som følger:

Sekundære reaktioner, der eventuelt kunne finde sted i separatoren eller separatorerne og føre til dannelsen af uønskede polymere produkter (f. eks. fedtstoffer og voksarter), undgås.

Blandt de mulige sekundære reaktioner undgås også dannelsen af 1-buten ved dimerisering af ethylen.

Der kan lettere gennemføres en styring af gassernes sammensætning og følgelig af polymerisationsreaktionen selv, når gasserne recirkuleres.

Chloret, der kan indgå i katalysatoren, og som frigives i tilfældet med en ureguleret nedbrydning af nævnte katalysator, neutraliseres.

Opfindelsen illustreres af følgende eksempler.

#### Eksemplerne 1-8

Disse eksempler gennemføres efter en højtryks (1500 bar) ethylenpolymerisationsmetode. Der anvendes en reaktor af autoklavtypen med omrører og et volumen på 5 liter og to separatorer i række, hvor den første arbejder ved et tryk på 250 bar og den anden ved et tryk på 15 bar. Reaktionstemperaturen er af størrelsesordenen 260°C, og separatorernes middeltemperatur er 260-270°C. Den gennemsnitlige opholdstid for ethylenet i reaktoren er 50 sekunder. Den anvendte katalysator består af violet titaniumtrichlorid (i form af et cokrystalliseret produkt med formlen  $TiCl_3, 1/3 AlCl_3$ ) og af tributylaluminium, idet forholdet Al/Ti er mellem 1 og 5. Ca. 1% hydrogen, der skal virke som overføringsmiddel, blev indsprøjtet i reaktoren.

Umsat ethylen, der skilles fra den polymere i en vilkårlig af separatorerne, recirkuleres.

Når undtages sammenligningseksempel 1 indsprøjtes metalsaltet (mid- del til nedbrydning af katalysatoren) i reaktoren netop før ekstruderingsventilen.

De opnåede resultater er vist i den følgende tabel I.

I denne tabel er følgende oplysninger anført i de forskellige spalter:

Antal forsøg,  
arten af det indsprøjtede salt,  
den tilførte saltmængde (nedbrydningsmiddel) pr. time (i g/time),  
polymerproduktionen pr. time (i kg/time),  
polyethylenets massefylde udtrykt i  $g/cm^3$  målt ved 20°C på produkter,

som forud er blevet opvarmet i 1 time ved 150°C og afkølet ved en hastighed på 50°C/time, smelteindex (M.I.) målt i overensstemmelse med standardspecifikationen ASTM 1238-62 ved en temperatur på 190°C og en belastning på 2,16 kg, polydispersitetsindex, som er forholdet  $\frac{M_w}{M_n}$  som defineret i "Polythene", Renfrew & Morgan (1957), side 90, indholdet af katalysatorrester, nemlig Al, Ti og alkalimetall eller jordalkalimetall (M) udtrykt i dele pr. million (ppm), procentdel recirkuleret 1-buten, procentdel ethylsidegrene, idet denne procentdel, udtrykt i mol og bestemt ved hjælp af infrarød spektroskopi, udgør et omtrentligt mål for copolymerisationsgraden af 1-butenet.

Hvert forsøg er karakteriseret ved en prøve udtaget efter 2 timers forløb (A) og efter 4 timers forløb (B). Denne metode gør det muligt at kontrollere, at intet af nedbrydningsmidlet eller produkterne dannet ved reaktionen mellem nedbrydningsmidlet og Ziegler-initiatoren er blevet recirkuleret (og at der ikke er større variationer i indholdet af katalysatorrester).

Til hvert af forsøgene 1 til 8 blev der anvendt en speciel tilfø-ringshastighed af katalysatorens titanbestanddel og to forhold Al/Ti af nævnte katalysators bestanddele, idet et af disse forhold var 1 og det andet 5. Tabel I bis nedenfor viser de i hvert af forsøgene anvendte saltmængder, hvilke mængder er udtrykt i milliequivalent-gram af metallet af nævnte salt til milliatom aluminium og titan i katalysatoren.

#### Eksemplerne 9 til 16

I disse eksempler, som blev gennemført i et tilsvarende apparatur som det i de ovenfor beskrevne eksempler, anvendes rørene til recirkulering af ethylenet, der kommer fra separatoren med et tryk på 250 bar, ikke og er lukket af. Kun rørene til recirkulering af ethylenet, som kommer fra lavtryksseparatoren (8 bar), anvendes.

Arbejdsbetingelserne er som følger:

Reaktortryk: 1500 bar

Autoklavreaktor med omrører, 1 zone: volumen 1,4 liter,  
gennemsnitlig opholdsvis: 35 sekunder.  
Gennemsnitlig mol% af hydrogen: 1-2%.  
Katalysatorsystem:  $\text{TiCl}_3$ ,  $1/3 \text{ AlCl}_3$  -  $\text{AlBu}_3$ .

Separatortemperaturen var forskellig i hvert forsøg.

Når undtages sammenligningseksempler 9-11 indsprøjtes metalsaltet (nedbrydningsmiddel) i reaktoren umiddelbart før ekstruderingsventilen.

De opnåede resultater er vist i den efterfølgende tabel II.

I denne tabel giver de forskellige spalter følgende oplysninger:

Antal forsøg,  
arten af det indsprøjtede salt (nedbrydningsmiddel),  
tilførselshastighed pr. time af det indsprøjtede salt (g/time)  
polymerproduktion pr. time (kg/time),  
reaktortemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ),  
separatortemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ),  
polyethylenets massefylde ( $\text{g/cm}^3$ ) målt som ovenfor,  
smelteindex (M.I.) for polyethylenet målt som ovenfor,  
procentdel recirkuleret 1-buten,  
indhold af katalysatorrester i polyethylenet: Al, Ti og M (alkalimetall eller jordalkalimetall) udtrykt i ppm.

For forsøg 12 til 16 giver tabel II bis tilførselshastigheden for katalysatorens titanbestanddel (i milliatom titan pr. time) og mængderne af nedbrydningsmiddel anvendt til to forhold Al/Ti, idet et af disse forhold er 1 og det andet 5.

#### Eksemplerne 17-20

Der blev gennemført forsøg svarende til forsøgene 9-16, men under modificering af de anvendte katalysatorer. I forsøg 17 og 18 blev der anvendt et katalysatorsystem sammensat af  $\text{TiCl}_3$  (i form af  $\text{TiCl}_3$ ,  $1/3 \text{ AlCl}_3$ ) og pentalkylsiloxalan ( $\text{Me}_2\text{EtSiOAlEt}_2$ ) med en katalysatortilførselshastighed svarende til 2,7 mg titan pr. time og et forhold Ti/Al på 1 eller 5.

I forsøgene 19 og 20 blev der anvendt et katalysatorsystem sammensat af  $\text{TiCl}_4$  båret på  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  og aktiveret med tributylaluminium. Før aktivering havde den faste katalysator følgende vægtsammensætning:  $\text{Ti} = 8,2\%$ ,  $\text{Mg} = 28,4\%$ ,  $\text{Cl} = 62,3\%$ . Katalysatortilførselshastigheden er 2,2 milliatom titan pr. time, og forholdet  $\text{Al/Ti}$  er 1 eller 5.

De opnåede resultater er angivet i tabel III, som omfatter samme spalter som tabel II.

Tabel I  
 Injektion af nedbrydningsmiddel under højt tryk under anvendelse af mediumtryks- og lavtryksseparatorer

Eksperiment	Nedbrydningsmiddel	Tilførsels-hastighed/time af nedbrydningsmiddel(g/h)	Polymerproduktion/time (kg/h)	Massefylde	M.I.	Mw/Mn	Katalysatorrester		% recirkuleret 1-buten	% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -grupper (mol)
							Ti	Al		
A	—	—	28,4	0,960	4,3	8,5	14	25	2,5	0,5
B	—	—	—	0,959	5,2	9,0	13	24	3,0	0,6
A	Calciumstearat	15	28,0	0,965	3,8	4,1	12	22	30	0,3
B	Calciumstearat	—	—	0,965	3,5	4,1	13	22	29	0,3
A	Calciumstearat	10	28,4	0,964	3,8	4,3	13	24	22	0,3
B	Calciumstearat	—	—	0,963	4,0	4,2	12	23	20	0,4
A	Magnesiumstearat	15	28,0	0,963	4,0	6,5	14	27	28	0,35
B	Magnesiumstearat	—	—	0,963	4,1	6,5	14	26	27	0,4
A	Zinkstearat	15	27,3	0,962	5,1	7,3	13	25	—	0,45
B	Zinkstearat	—	—	0,961	4,9	7,2	14	26	—	0,5
A	Natriumstearat	15	27,6	0,965	4,2	4,5	12	24	30	0,3
B	Natriumstearat	—	—	0,966	4,0	4,6	12	25	28	0,25
A	Natriumnaphthoat	5	28,1	0,963	4,5	4,0	14	24	26	0,35
B	Natriumnaphthoat	—	—	0,962	4,5	4,2	13	23	28	0,40
A	Natriumbenzoat	5	28,0	0,962	5,0	4,0	15	28	23	0,4
B	Natriumbenzoat	—	—	0,962	4,8	3,9	15	27	25	0,4

Tabel I (bis)

Forsøg	Tilførselshastighed af katalysatoren (milliatom Ti/time)	Anvendt mængde nedbrydnings- middel	
		Al/Ti = 1	Al/Ti = 5
1	8,6	0	0
2	7,6	3,3	1,1
3	7,7	2,13	0,71
4	8,2	3,1	1,03
5	8	3	1
6	6,9	3,54	1,18
7	8,2	1,56	0,52
8	8,8	2	0,67

Tabel II - Injektion af nedbrydningsmidlet under  
højtryk uden anvendelse af mediumtrykseparatoren.

Forsøg	Nedbrydnings- middel	Tilførsels- stighed pr. time af nedbrydnings- midlet (g/time)	Polymer produk- tion pr. time (kg/time)	Reaktor-tem- peratur (°C)	Separator- tempera- tur (°C)	Masse- fylde	M.I. % recir- kuleret buten	Indhold af rester	
								Ti	Al M
9			10,3	240	220	0,967	1,5	11	20
					270	0,966	2,0	11	18
10			11,0	260	220	0,963	3,1	13	26
					270	0,963	3,0	12	25
11			11,8	280	220	0,959	6,3	17	31
					270	0,958	6	18	30
12	Calcium= stearat	5	10,5	240	220	0,966	2	10	20
					270	0,966	2,3	11	19
13	Calcium= stearat	10	11,7	280	220	0,960	5,5	18	30
					270	0,960	5,5	18	28
14	Natrium= stearat	5	11,0	260	220	0,964	4,1	12	26
					270	0,963	4	12	24
15	Natrium= benzoat	5	11,0	260	220	0,963	3	13	22
					270	0,963	3	12	24
16	Natrium= benzoat	5	11,8	280	220	0,960	7	18	29
					270	0,959	7,5	16	27

Tabel II (bis)

Forsøg	Tilførselshastighed af katalysatoren (milliatom Ti/time)	Anvendt mængde nedbryd- ningsmiddel	
		Al/Ti = 1	Al/Ti = 5
12	2,4	3,42	1,14
13	4,4	3,75	1,25
14	2,75	3	1
15	3	5,85	1,95
16	4	3,96	1,32

Tabel III

For- søg	Nedbryd- ningsmid- del	Tilførsels- hastighed af ned- brydnings- midlet pr. time g/time	Polymer- produk- tion kg/time	Tempera- tur (°C)	Separator- temperatur (°C)	Masse- fylde	M.I.	% re- cirku- leret buten	Indhold af rester		
									Ti	Al	M
17	-	-	10,5	260	220	0,964	3	1,5	12	20	-
18	Calcium- stearat	5	10,7	260	220	0,964	3,5	1,3	12	22	34
19	-	-	10,5	260	220	0,960	1	3,0	11	20	-
20	Calcium- stearat	5	10,5	260	220	0,961	1	2,4	10	20	30

P a t e n t k r a v .

---

1. Kontinuerlig fremgangsmåde til polymerisering og copolymerisering af ethylen under et tryk over 500 bar og ved temperaturer over  $160^{\circ}\text{C}$  i nærværelse af en katalysator, som indeholder et overgangsmetalderivat og et organisk derivat af aluminium, idet reaktionsblandingen gennem en ventil forlader reaktoren og derefter ledes til én eller flere separatorer, k e n d e t e g n e t ved, at der for at afbryde polymerisation i reaktionsblandingen, enten i selve reaktoren umiddelbart før afløbsventilen eller ved indgangen til en separator, indsprøjtes mindst ét alkalimetal- eller jordalkalimetal-salt af en mættet fedtsyre eller af en aromatisk syre enten i den rene smeltede tilstand eller i suspension eller i opløsning i en hydrocarbon i en mængde, som er tilstrækkelig til at bevirke deaktivering af katalysatoren, idet nævnte salt er valgt således, at dets reaktionsprodukt med katalysatorbestanddelene forbliver i den polymere.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at nævnte salt anvendes i en mængde, således at forholdet af milliequivalentgram af metallet af nævnte salt til milliatom aluminium og titan af katalysatoren er mellem 0,4 og 8.

Fremdragne publikationer:

---