

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 121751

Int. Cl. C 08 f 1/42 Kl. 39b⁴-1/42
C 08 f 3/04 39b⁴-3/04

Patentsøknad nr. 169.272 Inngitt 5.VIII 1967

Løpedag

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 5.IV 1971

Prioritet begjært fra: 9.VIII 1966 Tyskland
nr. F 49.907

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt (Main), Tyskland.

Oppfinnere: Bernd Diedrich,
Loreleistr. 28
og
Karl Diether Keil,
Rauenthaler Weg 20,
Frankfurt/Main, Tyskland.

Fullmektig: Mag.scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til fremstilling av polyetylen eller
kopolymerer av etylen og høyere α -olefiner.

Det er kjent at man kan polymerisere α -olefiner og deres blandinger etter Ziegler-lavtrykk-fremgangsmåten. Man anvender som katalysatorer forbindelser fra elementene i det periodiske systems IV. til VI. bigruppe i blanding med metallorganiske forbindelser av elementene i det periodiske systems I. til III. gruppe. Man arbeider vanligvis i suspensjon eller i oppløsning eller også i gassfase. Innstillingen av en for videreforarbeidelsen gunstig molekylvekt foregår enten ved hjelp av polymerisasjonstemperaturen, ved forholdet av katalysatorblandingskomponentene, eller også ved tildosering av fremmedgasser, fortrinnsvis hydrogen. De kjente fremgangsmåter med molekylvektsreguleringer arbeider for det meste med så høye katalysatorkonsentrasjoner at fjerning av katalysatorbestanddelene ube-

tinget er nødvendig etter polymerisasjonen. En for høy mengde av katalysatorbestanddeler i polymerisatet bevirker på den ene side korrosjonsskader på forarbeidelsesmaskinene ved reaktivt halogen, på den annen side fremkommer derved misfärvninger ved den termiske påkjenning eller ved reaksjon med tilsatte stoffer, som eksempelvis stabilisatorer.

Det er også kjent fremgangsmåter hvor dessuten fjerning av katalysatorer fra polymerisatet ikke er nødvendig. Således får man ved fremgangsmåten ifølge søknad nr. 159.463 og søknad nr. 167.150 med små katalysatormengder så store polymerisatmengder at den ellers nødvendige katalysatorfjerning er overflødig. Ved disse fremgangsmåter uten opparbeidelse får man imidlertid et høymolekylært polymerisat som bare i begrenset omfang er anvendbar for videreforarbeidelse når den høymolekylvekt ikke termisk, termomekanisk eller oksydativt avbygges etter kjente fremgangsmåter til en mindre midlere molekylvekt. Ved denne avbygning får man vanligvis et materiale med snever molekylvektsfordeling, som på grunn av dette bare egner seg for bestemte anvendelsesområder.

Det er videre kjent fremgangsmåter hvor det med Ziegler-blandingskatalysator under molekylvektsregulering oppnås høye polymerisatmengder pr. katalysatorenhet, idet det heller ikke er mulig en direkte videreforarbeidelse uten katalysatorrestfjerning. Hertil er det imidlertid nødvendig med relativt høye polymerisasjonstrykk som krever en spesielt komplisert apparatur. Ifølge det belgiske patent nr. 665.702, arbeider man ved trykk på fortrinnsvis 35 til 70 atm., som ikke er vanlig ved lavtrykkpolymerisasjonsfremgangsmåten ifølge Ziegler.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til polymerisasjon av etylen eller av blandinger av etylen med inntil 10 vektprosent av høyere α -olefiner med 3 til 15 karbonatomer, i oppløsning, suspensjon eller i gassfase ved temperaturer fra 20 til 250°C med en blandingskatalysator av en treverdlig, klorholdig titanforbindelse og en aluminiumorganisk forbindelse og regulering av den midlere molekylvekt ved hjelp av hydrogen, hvorved polymerisasjonen gjennomføres ved trykk mindre enn 10 ato, fortrinnsvis 2 til 6 ato, under anvendelse av 0,05 til 0,3 mMol treverdlig, klorholdig titanforbindelse pr. liter dispergerings- eller oppløsningsmiddel resp. pr. 0,5 l reaktorvolum og 0,1 til 3,0 mMol aluminiumorganisk forbindelse pr. liter dispergerings- eller oppløsningsmiddel eller pr. 0,5 l reaktor-

volum, og fremgangsmåten er karakterisert ved at det som aluminiumorganisk forbindelse anvendes enten:

- 1) Aluminiumhydrokarboner med formelen AlR_3 , hvori R betyr en hydrokarbonrest med 4 til 12 karbonatomer, eller
- 2) Omsetningsprodukter av aluminiumtrialkyler eller aluminiumalkylhydrider med diolefiner som inneholder 4-10 karbonatomer, fortrinnsvis aluminiumisoprenyl.

Fremgangsmåten kan gjennomføres i oppløsningssuspensjon eller i gassfase ved temperaturer fra 20 til 250°C, i suspensjon eller i gassfase fortrinnsvis ved 70°C til 120°C.

Til molekylvektsregulering under polymerisasjon anvendes reneste hydrogen i en slik mengde at hydrogeninnholdet i gassfasen, alt etter det ønskede molekylvektsområde, utgjør mellom 1 og 80 volumprosent.

Mens polymerisasjonen under de ovennevnte katalysatorkonsentrasjons- og trykkforhold ved anvendelse av aluminiumtrimetyl, aluminiumtrietyl eller aluminiumtripropyl under hydrogentilsetning etter kort tid kommer til stillstand, får man ifølge oppfinnelsen ved anvendelsen av aluminiumtri-isobutyl, aluminiumtrioktyl eller aluminiumtridodecyl, fremfor alt under anvendelse av aluminiumtri-(2-metyl-pentyl) eller aluminiumisoprenyl, hvilket er omsetningsproduktet av aluminiumtri-isobutyl med isopren ifølge belgisk patent nr. 601.855 og det amerikanske patentskrift nr. 3.180.837, høye polymerisatutbytter på mer enn 1 kg polymerisat pr. mMol titanforbindelse med en lav molekylvekt og lite askeinnhold. Titan- og klorinnholdet ligger under 50 resp. 100 delerpr. million, således at uten en katalysatorrestfjerning kan det foregå en videreforarbeidelse.

Sees det bort fra den anvendte hydrogenregulering og overskrides området ifølge oppfinnelsen for katalysatormengder, så får man bare et begrenset anvendbart høymolekylært polymerisat med høyt askeinnhold. Underskrides derimot katalysatormengden ifølge oppfinnelsen, eller anvender man en aluminiumorganisk forbindelse med lavere alkylrester, så synker polymerisatutbyttet resp. polymerisasjonshastigheten meget betraktelig, under de grenser som må kreves for en teknisk anvendbar fremgangsmåte.

Av spesiell betydning er de ved trykk under 10 ato, fortrinnsvis 2 til 6 ato, overraskende høye polymerisasjonshastigheter, som muliggjør et arbeide i det for Ziegler-lavtrykkfremgangsmåten vanlige trykkområde. Den betydelige innvirkning av typen av

alkylaluminiumforbindelser anvendt ifølge oppfinnelsen, fremgår tydelig av følgende tabell.

Polymerisater og blandingspolymerisater med de fordelaktige egenskaper av et uten ekstra opparbeidelse lavt askeinnhold og en for tallrike anvendelsesområder egnet molekylvekt kan fåes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, bare når det anvendes de angitte mengder av titankatalysatorkomponenter på under 0,3 mMol/liter dispergeringsmiddel, som aluminiumkatalysatorkomponenter en forbindelse med formelen AlR_3 , idet R er en hydrokarbonrest med 4 til 10 karbonatomer eller omsætningsprodukter av aluminiumtri-alkyler eller aluminiumalkylhydrider med diolefiner med 4 til 10 karbonatomer, regulering av molekylvekten med hydrogen og et polymerisasjonstrykk på under 10 ato samtidig.

T a b e l l

Forsøks- eks. nr.	R i AlR ₃	Ti III av Ti IV	Reduksjon av Ti IV med	Polymeri- satutbytte kg/l mM Ti	Slutt med etylenopp- tak etter antall timer	Polymer RSV
1 a	-C ₂ H ₅	TiCl ₄	Al(C ₂ H ₅) _{1,5} Cl _{1,5}	0,6	1,5	7,5
1 b	-iC ₄ H ₉	TiCl ₄	"	3,1	7,5	3,6
1 c	-CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ CH ₃	"	"	1,5	6	3,0
1 d	Al-isoprenyl	"	"	2,5	8,6	3,0
2 a	-C ₂ H ₅	"	Al-isoprenyl	0,4	1	8,5
2 b	-iC ₄ H ₉	"	"	2,2	9	2,9
3 a	-C ₂ H ₅	TiCl ₂ /I-OC ₃ H ₇	Al(C ₂ H ₅) _{1,5} Cl _{1,5}	0,3	1,6	7,3
3 b	Al-isoprenyl	"	"	1,95	3,5	3,1

121751

Ved polymerisasjons-fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen får man et polymerisat som egner seg spesielt godt for ekstruderings- og blåseforarbeidelse. Ved en oppløsnings- eller suspensjonspolymerisasjon egner det seg de for Ziegler-lavtrykkspolymerisasjons-fremgangsmåten vanlige inærte alifatiske, alicykliske og aromatiske hydrokarboner, som pentan, heksan, heptan eller bensin- og diesel-oljefraksjoner.

Forutsetning for en høy polymerisasjonshastighet, såvel som for et høyt katalysatorutbytte er imidlertid en stor renhet av den monomere som kommer til anvendelse, såvel som av oppløsnings- og dispergeringsmidler. Spesielt må det utelukkes slike forurensninger som på tross av et overskudd av aluminiumkomponentene, inaktiverer titankomponentene. Til slike forurensninger hører eksempelvis acetylen, karbonoksyd eller dinitrogenoksyd. Andre forurensninger som oksygen, vann eller karbondioksyd unngås derimot med et aluminium-hydrokarbonoverskudd og forstyrrer ikke i mengder på få deler pr. million. Alt etter deres konsentrasjon, krever de bare en ekstra aluminium-hydrokarbon-mengde, for å oppnå høye polymerisasjons-hastigheter.

En god rensning av etylenet kan oppnås. Dispergeringsmidlet lar seg rense ved kjente metoder, som ved destillering over aluminiumorganiske forbindelser.

α -olefinenes polymerisasjon kan gjennomføres kontinuerlig eller diskontinuerlig. I tilfelle en suspensjonspolymerisasjon, består opparbeidelsen bare i at man adskiller polymerisatet under inertgass fra dispergeringsmiddel og tørker. Ved utelukkelse av luft og fuktighet kan dispergeringsmidlet gjenanvendes uten enhver mellombehandling til polymerisasjonen. I dette tilfelle tilsetter man på nytt den for en tilstrekkelig polymerisasjonshastighet nødvendig mengde aluminium- og titanforbindelse.

Det var overraskende og ikke forutsebart for fagfolk at ved kombinasjonen av de omtalte isolerte treverdige titanforbindelser med høyere aluminium-hydrokarboner eller med omsetningsprodukter av aluminiumalkyler med di-olefiner under reguleringen av molekylvekten ved hjelp av hydrokarbon, resulterer i høye katalysatorutbytter. Det store tekniske fremskritt ligger deri at i det for lavtrykkspolymerisasjonen vanlige trykkområde er det uten fjerning av titankomponentene og uten eller med delvis fjerning av aluminiumkomponentene av blandingskatalysatoren fremstillbart polyetylen og

dets blandingspolymerisater i ønsket molekylvektsområde med de fordelaktige egenskaper.

Forsøkene gjennomføres i en 150 l rørekjele med 5 til 7 ato samlet trykk. Som dispergeringsmiddel kom det til anvendelse en hydrokarbon-fraksjon av kokeområde 130 - 170°C som, ved avdestillering fra en blanding med aluminiumtrialkyler, befries for forurensninger og håndteres omhyggelig under nitrogen. α -olefinene som skal polymeriseres som etylen, propylen eller buten-1, renses ved en behandling med koppar-katalysator. Etter polymerisasjonens avslutning filtreres polymerisatsuspensjonen over et trykkfilter under nitrogen, polymerisatet tørkes ved overføring av 120°C varmt nitrogen. Til molekylveksregulering anvendes reneste hydrogen.

Eksempel 1.

a) 100 l dispergeringsmiddel mettes i en 150 l rørekjele med etylen og reneste hydrogen i det forhold at hydrogeninnholdet i gassfasen utgjør ca. 60-70%. Etter tilsetning av 28,2 ml aluminiumtrietyl (200 mMol) og 20 mMol titantriklorid (fremstilt etter det tyske patent nr. 1.109.894) oppvarmes kjeleinnholdet under sterk omrøring til 85°C, og etylen, såvel som hydrogen, innføres i den mengde at kjeletrykket utgjør 6 ato, såvel som hydrogeninnholdet i gassfasen 50-70 volumprosent. Etylenopptaket er allerede avsluttet etter 1,5 timer, polymerisatutbyttet utgjør 12 kg. Polymerisatet er høymolekylær (η spec./c = 7,5 målt i 0,1%-ig dekahydronaftalinoppløsning ved 135°C). Askeinnhold: under 300 deler pr. million. Tetthet 0,960 g/cm³.

b) Polymerisasjonen utføres som angitt under punkt 1 a), imidlertid under anvendelse av 10 mMol TiCl₃ og 250 mMol aluminiumtriisobutyl. Etyloptak ved 50-70 volumprosent hydrogen i gassfase foregikk over en tid på 7,5 timer. Utbyttet utgjorde 32 kg polymerisat (η spec/c = 3,6). Askeinnholdet ligger under 200 deler pr. million, tetthet 0,960 g/cm³.

c) Etylenpolymerisasjonen gjennomføres ifølge punkt 1 a) med 15 mMol TiCl₃ og 250 mMol aluminiumtriisohexyl. Polymerisatutbyttet utgjør etter 6 timer 22 kg (η spec/c = 3,0). Askeinnhold: Under 300 deler pr. million, tetthet: 0,960 g/cm³.

d) Man polymeriserer som under punkt 1 a) med 12 mMol TiCl₃ og 46 ml aluminiumisoprenyl. Etter 8,6 timer utgjør polymerisatutbyttet 30,3 kg (η spec/c = 3,0). Askeinnhold: under 300 deler pr. million.

Eksempel 2.

a) Fremstilling av TiCl_3 -katalysatoren:

Til en oppløsning av 15 ml aluminiumisoprenyl i 370 ml n-heptan drypper man under omrøring og avkjøling til -60°C i løpet av 30 minutter 21,6 ml (= 200 mMol) titantetraklorid. Deretter omrører man ved -40°C , -20°C , 0°C og $+20^\circ\text{C}$ hver gang en ytterligere time, lar TiCl_3 -utfellingen avsette seg og vasker denne ved dekantering og utrøring 6 ganger med 400 ml n-heptan. Den brune TiCl_3 -utfelling anvendes til følgende polymerisasjoner:

b) Polymerisasjon:

α) Med 15 mMol TiCl_3 og 250 mMol aluminiumtrietyl er etylenopptaket ved polymerisasjonen tilsvarende punkt 1 a) allerede avsluttet etter 1 time. Man får 6 kg polymer med $\eta_{\text{spec/c}} = 8,5$. Askeinnhold: under 300 deler pr. million. Tetthet: $0,960 \text{ g/cm}^3$.

β) Polymerisasjonen tilsvarende punkt 1 a) gir med 15 mMol TiCl_3 og 250 mMol aluminiumtriisobutyl 33 kg polymerisat i løpet av 9 timer. $\eta_{\text{spec/c}} = 2,9$. Askeinnhold: under 300 deler pr. million. Tetthet $0,960 \text{ g/cm}^3$.

Eksempel 3.

a) Titankatalysatorens fremstilling:

Til en oppløsning av 26,8 ml etylaluminiumsesquiklorid (120 mMol) i 333 ml n-heptan lar man det tildryppe 80 ml av en 1 molar oppløsning av diklordiisopropyltitanester i cykloheksen i løpet av 120 minutter under omrøring. Man holder deretter reaksjonsblandingen i 6 timer under omrøring ved 20°C og utvasker titanisopropoksykloridutfellingen, som angitt under punkt 2 a).

b) Polymerisasjon:

α) Polymerisasjonen tilsvarende eksempel 1 a) gir under anvendelse av 10 mMol titanisopropoksykloridkatalysator og av 250 mMol aluminiumtrietyl i løpet av 1,6 timer 3 kg polymerisat, hvorefter etylenopptaket er avsluttet. $\eta_{\text{spec/c}} = 7,3$. Askeinnhold: under 300 deler pr. million. Tetthet: $0,960 \text{ g/cm}^3$.

β) Polymerisasjonen tilsvarende eksempel 1 a) med 46 ml aluminiumisoprenyl og 10 mMol titanisopropoksyklorid-katalysator gir i løpet av 3,5 timer 19,5 kg polymerisat med $\eta_{\text{spec/c}} = 3,1$. Materialets tetthet utgjør $0,960 \text{ g/cm}^3$. Askeinnhold: under 300 deler pr. million. Tetthet $0,960 \text{ g/cm}^3$.

Eksempel 4.

Tilsvarende eksempel 1 a) polymeriseres etylen inneholdende 3,5 volumprosent buten-1 med 14 mMol titanisopropoksy-

klorid-katalysator og 250 mMol aluminiumisoprenyl i 6 timer ved 2 ato. Det fåes 24 kg polymerisat med η spec/c = 2,1. Buteninnholdet i polymerisatet tilsvarer 3,9 vektprosent. Tetthet: 0,929 g/cm³. Aske: under 300 deler pr. million. Tørkningen foregikk i dette tilfelle ved 100°C.

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåte til polymerisasjon av etylen eller av blandinger av etylen med inntil 10 vektprosent av høyere α -olefiner med 3 til 15 karbonatomer, i oppløsning, suspensjon eller i gassfase ved temperaturer fra 20 til 250°C med en blandingskatalysator av en treverdig, klorholdig titanforbindelse og en aluminiumorganisk forbindelse og regulering av den midlere molekylvekt ved hjelp av hydrogen, hvorved polymerisasjonen gjennomføres ved trykk mindre enn 10 ato, fortrinnsvis 2 til 6 ato, under anvendelse av 0,05 til 0,3 mMol treverdig, klorholdig titanforbindelse pr. liter dispergerings- eller oppløsningsmiddel resp. pr. 0,5 l reaktorvolum og 0,1 til 3,0 mMol aluminiumorganisk forbindelse pr. liter dispergerings- eller oppløsningsmiddel eller pr. 0,5 l reaktorvolum, k a r a k t e r i s e r t ved at det som aluminiumorganisk forbindelse anvendes enten:

- 1) Aluminiumhydrokarboner med formelen AlR_3 , hvori R betyr en hydrokarbonrest med 4 til 12 karbonatomer, eller
- 2) Omsetningsprodukter av aluminiumtrialkyler eller aluminiumalkylhydrider med diolefiner som inneholder 4-10 karbonatomer, fortrinnsvis aluminiumisoprenyl.

Anførte publikasjoner: -