



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **148204 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 1745/76

(51) Int.Cl.⁴: **C 08 F 4/76**

(22) Indleveringsdag: 14 apr 1976

(24) Løbedag: 16 maj 1975

(41) Alm. tilgængelig: 14 apr 1976

(44) Fremlagt: 29 apr 1985

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 2186/75

(30) Prioritet: 20 maj 1974 US 471813

(71) Ansøger: **E.I. DU *PONT DE NEMOURS AND COMPANY; Wilmington, US.**

(72) Opfinder: **Robert Alton *Setterquist; US.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co**

(54) **Olefinpolymerisationskatalysator indeholdende et tetra(hydrocarbyl)zirconium og fremgangs-
måde til dens fremstilling**

DK 148204 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en olefinpolymerisationskatalysator indeholdende et tetra(hydrocarbyl)-zirconium, der er ejendommelig ved, at dens katalytisk aktive komponent er reaktionsproduktet af tetra(neophyl)zirconium med et hydroxyleret metaloxid af et metal valgt fra det periodiske systems hovedgruppe 2 og 4 eller sidegruppe 3 og 4 ifølge Bohr's skema.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af en sådan katalysator.

10

I 1954 og 1955 beskrev Karl Ziegler og medarbejdere ved Max-Planck's Institute for Coal Research i Mülheim, den vesttyske Forbundsrepublik, og Arthur Anderson og medarbejdere ved laboratorierne hos E.I. du Pont de Nemours and Company i Wilmington, Delaware, pioneropfindelser vedrørende olefinpolymerisationskatalysatorer. De pågældende katalysatorsystemer, der nu hyppigt benævnes coordinationskatalysatorer, var baseret på overgangsmetalsalte, f.eks. titanium-, zirconium- eller vanadiumhalogenider, der var omdannet til reduceret valenstilstand ved omsætning med flere forskellige alkylerings- eller aryleringsstoffer, sædvanligvis organometalforbindelser af et metal fra det periodiske systems gruppe 1, 2 eller 3 ifølge Bohr's skema.

Senere er nogle mere stabile organometalliske overgangsmetalkomplekser, der sædvanligvis indbefatter et halogenid som anionisk ligand eller neutral Lewis base ligand, blevet beskrevet i forskellige patenter, se f.eks. USA patentskrift nr. 3.681.317, 3.740.384 og 3.738.944 samt britisk patentskrift nr. 1.314.828, vedrører tetra(benzyl)-overgangsmetalforbindelser, f.eks. tetra(benzyl)zirconium, kompleksbundet med anioniske ligander, f.eks. halogenid, og/eller neutrale ligander, f.eks. pyridin, som katalysatorer til polymerisation af ethylen. I visse tilfælde beskrives reaktionsprodukterne af tetra(benzyl)zirconiumforbindelser med uorganiske oxider fri for absorberet vand, men indeholdende HO-grupper på deres overflade, som katalysatorer til polymerisation af olefiniske carbonhydrider. Der opnås rimelig termisk stabilitet med disse stoffer. Tilsy-

35

0

neladende giver de polyethylen med høj molekylvægt; men polymerisationshastigheden og effektiviteten samt det opnåede polymerudbytte med disse katalysatorer ved fremgangsmåder til polymerisation af ethylen er almindeligvis ikke
5 så gode som dem, der opnås med klassiske coordinationskatalysatorer.

Det har nu vist sig, at man til polymerisation af olefiner i carbonhydridmedium kan benytte et katalysatorsystem omfattende en suspension af et metaloxid af et metal
10 fra det periodiske systems hovedgruppe 2 eller 4 eller sidegruppe 3 eller 4, fortrinsvis aluminiumoxid, til hvis overflader der kemisk er bundet neophylzirconiummetallat, før man bringer katalysatoren i kontakt med en olefinmonomer. Katalysatoren laves ved, at man omsætter en
15 carbonhydridopløsning af tetra(neophyl)zirconium med en suspension i carbonhydridmedium af et overfladehydratiseret metaloxid uden frit, absorberet H_2O . Repræsentative forbindelser for hensigtsmæssige oxider er Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO , samfældet $Al_2O_3 \cdot ZrO_2$ og samfældet $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, som i
20 hvert enkelt tilfælde har et overfladeareal på 10 til $500 \text{ m}^2/\text{g}$, således som målt ved N_2 -adsorption. Foretrukne og særlig aktive metaloxidbærere eller -understøtninger er fremstillet ud fra afbrændte aluminiumoxider således som forhandlet af Degussa ("Alumina C") og Cabot Corporation
25 Alon G" ^(R).

Polymerisationsmetoden belyses nærmere i tegningen, på hvilken

fig. 1 skematisk viser et strømningsdiagram over et anlæg til gennemførelse af en kontinuerlig olefinpolymerisationsfremgangsmåde i direkte tilslutning til fremstilling af katalysatoren ifølge opfindelsen, som straks
30 indsprøjtes i polymerisationsreaktoren, hvor der kontinuerlig frembringes polyolefin, som udtages derfra,

fig. 2A viser kernemagnetresonansspektret (ved
35 60 MHz) for tetra(neophyl)zirconium, hvor absorptionstop-

0

pen hidrørende fra methylenets protoner er angivet ved 1,
 toppen hidrørende fra methyls protoner er angivet ved 2,
 og toppen hidrørende fra den aromatiske rings protoner er
 angivet ved 3, jfr. følgende strukturformel:

5

10

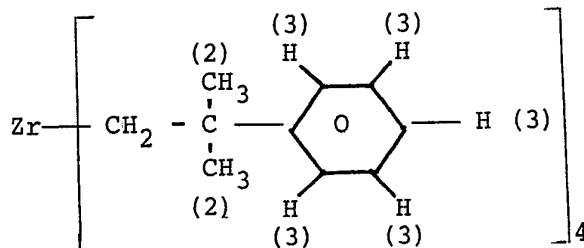
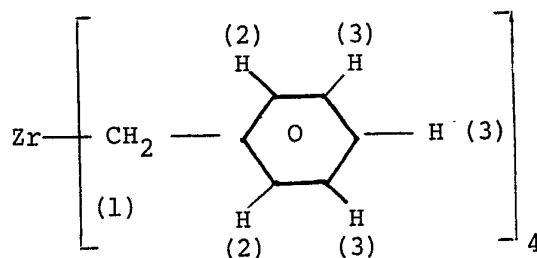


Fig. 2B til sammenligning viser NMR spektret op-
 nået på samme måde for tetrabenzylzirconium, som har form-
 len

20



25 hvor methylenets protoner igen markeret ved 1, medens der na-
 turligvis ikke findes nogen methylprotoner, men derimod i
 fig. 2B ses to absorptionstoppe for protonerne i den aroma-
 tiske ring markeret ved 2 og 3 svarende til protoner i de
 i ovenstående formel ved de respektive betegnelser 2 og 3
 30 angivne stillinger.

Det har vist sig, at til opnåelse af en god aktiv
 katalysator ifølge opfindelsen skal man hensigtsmæssig mo-
 dificere aluminiumoxidets krystallinske formel og styre om-
 fanget eller udstrækningen af hydratiseringen på dets over-
 flade før omsætningen med tetra(neophyl)zirconium ved akti-
 35

0 vering af aluminiumoxidet ved varmebehandling under en strøm af indifferent vandfri gas, f.eks. N_2 , ved en temperatur fra 900 til 1100°C i 1 til 10 timer efterfulgt af 3 til 5% hydratisering ved kontakt med en atmosfære indeholdende vanddamp efterfulgt af dehydratisering ved opvarmning til 300 til 500°C i 1 til 10 timer for derved at tilvejebringe et aluminiumoxid indeholdende 0,5 til 1,5% vand i form af HO-grupper på aluminiumoxids overflader. Den foretrukne katalysator, neophylzirconiumaluminat bundet til aluminiumoxidets overflader fremstilles dernæst ved at bringe en suspension af det hydratiserede aluminiumoxid i vandfrit indifferent carbonhydridmedium i kontakt med 0,05 til 0,6 og fortrinsvis 0,15 til 0,35 millimol tetra(neophyl)zirconium opløst i et hvilket som helst vandfrit indifferent carbonhydridopløsningsmiddel pr. gram suspenderet Al_2O_3 ved 0 til 100°C, indtil reaktionen er fuldstændig.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen af den art, ved hvilken en tetra(hydrocarbyl)zirconiumforbindelse omsættes med et aluminiumoxid med et overfladeareal fra 10 til 500 m^2/g , som i forvejen er fremstillet ved opvarmning af gamma-aluminiumoxid i en strøm af vandfri gas omfattende N_2 ved 900°C eller derover til tørring af aluminiumoxidet og omdannelse af gamma-aluminiumoxidet til en blanding af gamma-, delta- og theta-krystalformerne af aluminiumoxid, og det tørrede aluminiumoxid er delvis genhydratiseret ved kontakt med en atmosfære omfattende vanddamp, og den er ejendommelig ved, at aluminiumoxidet dernæst befries for eventuelt blot absorberet, molekylært H_2O , og at koncentrationen af HO-grupper på aluminiumoxidets overflade formindskes svarende til et indhold på 0,5 til 1,5 vægt% hydratiseringsvand ved opvarmning til en temperatur under 500°C i en strøm af vandfri gas omfattende N_2 , hvorefter det således genhydratiserede aluminiumoxid opslæmmes

0

i et vandfrit carbonhydridmedium, blandes med en opløsning af tetra(neophyl)zirconium i det vandfri flydende carbonhydrid ved en temperatur fra 0 til 100°C, indtil reaktionen mellem tetra(neophyl)zirconium og aluminiumoxidet er tilendebragt.

5

Det har vist sig, at reaktionsproduktet af tetra(neophyl)zirconium med et hydratiseret metaloxid er tilbøjelig til at undergå spontan omdannelse ved temperaturer på 50 til 100°C og derved til termisk stabile tilstande med lavere valens, hvori zirconium i det mindste delvis er til stede i valenstrinnet tre. En sådan forudgående omdannelse er dog ikke nødvendig, hvis katalysatoren skal anvendes ved polymerisationsfremgangsmåder, som gennemføres ved temperaturer over 100°C.

10

Polymerisationen af olefiner med katalysatoren ifølge opfindelsen kan gennemføres ved temperaturer i intervallet fra 10 til 300°C under tryk, der varierer med temperaturen fra atmosfæretryk til 1000 atmosfære eller endog højere, idet trykket vælges højt nok til at holde monomerene i opløsning. Til ethylenpolymerisation ved fremgangsmåder af opslæmningstypen er temperaturer i intervallet fra 10 til 110°C velegnede. Til opløsningspolymerisation af ethylen, hvilket foretrækkes, kan temperaturerne ligge i området fra 125°C til 300°C, men fortrinsvis ligger temperaturerne i området fra 130 til 270°C. Et hvilket som helst indifferent carbonhydrid kan anvendes som polymerisationsmedium. Hensigtsmæssige klasser indbefatter n-alkaner, cycloalkaner og aromatiske carbonhydrider, idet repræsentative eksempler er propan, n-hexan, cyclohexan, n-heptan og toluen. Hydrogen kan tilføres til polymerisationsrummet for at styre og begrænse den fremstillede polyolefins molekylvægt.

20

25

30

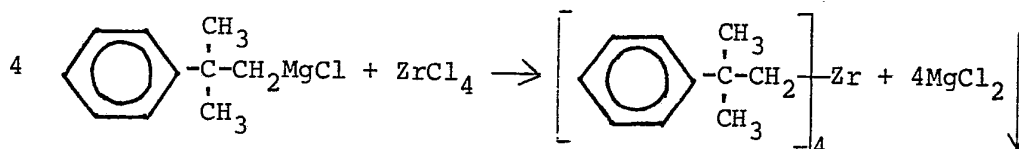
35

Tetra(neophyl)zirconium, der i øvrigt identificeres som tetrakis(2-methyl-2-phenylpropyl)zirconium kan fremstilles ved omsætning af et zirconiumtetrahalogenid,

0

fortrinsvis ZrCl_4 , med en organometallisk forbindelse af et metal fra det periodiske systems gruppe 1, 2 eller 3 således som opstillet i Bohr's tabel (se T. Moeller, "Inorganic Chemistry" side 122), hvori de organiske grupper, som er knyttet til metallet, er neophylgrupper. En bekvem fremstillingsmetode er omsætning af en etherisk opløsning af neophyl-Grignard-reagenset med ZrCl_4 ifølge nedenstående reaktionsskema

10



15

Reaktionen mellem Grignard-reagens og ZrCl_4 gennemføres mest bekvemt i et vandfrit væskemedium ved tilsætning af pulveriseret ZrCl_4 som fast stof eller opslæmning i indifferent vandfri væske til en opløsning af neophyl-Grignard-reagenset. Temperaturen bør holdes fra 0 til 70°C. Opretholdelse af tørre, oxygenfrie betingelser under tilsætningen og reaktionen er essentiel. Et blandet opløsningsmiddel indeholdende ethylether og toluen er velegnet som reaktionsmediet. Det herved fremkomne tetra(neophyl)-zirconium er opløseligt i carbonhydridopløsningsmidler eller blandede ether/carbonhydridopløsningsmidler, og opløsningen skilles let fra det fældede MgCl_2 ved dekantering eller filtrering. Rent krystallinsk tetra(neophyl)zirconium kan udvindes ved afdampning af opløsningsmidlet efterfulgt af omkrystallisation fra et carbonhydridopløsningsmiddel såsom toluen ved opvarmning, afkøling og filtrering. De herved fremkomne rensede krystaller er flødefarvede til svagt lysebrune og smelter ved 67-68°C (varmeblokmikroskopi) eller ved 69°C (DSC-metode). Det krystallinske tetra(neophyl)zirconium er termisk stabilt og kan opbevares uden

35

0 sønderdeling ved 25°C i mange timer eller ved -35°C i mange uger. Termolysestudier viser, at der sker meget lille sønderdeling således som målt ved vægttab, når tetra(neophyl)zirconium opvarmes ved 10°C/min., indtil over 100°C.
5 Denne termiske stabilitet er uventet under hensyn til mange andre tetra(hydrocarbyl)zirconiumforbindelsers velkendte ustabilitet, hvilket således gælder for tetra(alkyl)zirconiumforbindelser. Termisk sønderdeling af tetra(neophyl)zirconium ved temperaturer over 100°C giver først og frem-
10 mest tert.butylbenzen og en mørk rest, der let oxideres til hvidt zirconiumoxid med luft.

Tetra(neophyl)zirconiums enestående struktur afsløres også ved dets kernemagnetresonansspektrum (NMR) som vist i tegningens fig. 2A, der viser methylenprotoner ved
15 8,93 τ , methylprotoner ved 8,76 τ og phenylprotoner ved 2,7 τ . Da tetra(neophyl)zirconiums NMR-spektrum ikke viser nogen udbredning af toppen på grund af phenylprotonerne, ser det ud til, at der ikke sker nogen indbyrdes indvirkning mellem π -elektroderne i benzenringen og zirconiums d-baner i
20 denne forbindelse, således at man herved kan skelne den fra kendte π -allyl- og benzylzirconiumforbindelser, som nemlig viser en sådan indbyrdes indvirkning (jfr. tegningens fig. 2B). Fraværelsen af interreaktion ændrer zirconiumcarbonhydridbindingens kemiske reaktivitet. Desuden må
25 tetra(neophyl)zirconiums større stabilitet sammenlignet med mange andre tetra(hydrocarbyl)zirconiumforbindelsers, f.eks. tetra(alkyl)zirconiumforbindelsers, stabilitet sættes i forbindelse med fraværelsen af et hydrogenatom på det i forhold til metallet β -stillede carbonatom. Dette
30 formindsker tendensen til sønderdeling via β -hydridoverføring og olefinelimination.

I hvorvel tetra(neophyl)zirconium som sådan allerede udviser en vis katalytisk aktivitet med polymerisationen af ethylen og andre α -olefiner, vil en egentlig og effektiv aktiv katalysator til polymerisationen af olefiner
35

0 dog først fås ved omsætning af tetra(neophyl)zirconium med et hydratiseret metaloxid af de ovenfor definerede klasser. I løbet af denne reaktion undergår zirconiummetaloxidreaktionsproduktet, især efterhånden som reaktan-
5 ternes temperatur hæves, delvis sønderdeling under tilvejebringelse af neophylzirconium i de aktive mere lavvalente tilstande kemisk bundet til overfladerne af metaloxidet, som derpå kan dispergeres i et indifferent carbonhydrid og sendes til en polymerisationszone, hvor katalysatoren bringes i kontakt med olefinmonomeren og omdanner
10 den til en højmolekylær, fast, lineær polyolefin. Om ønsket kan disse understøttede zirconiumneophylmetaloxidkatalysatorer også anvendes til i fluidiseret leje at polymerisere gasformige olefiner til højmolekylære polyolefiner med stor molekylvægt.

Den foretrukne katalysator på grund af stabilitet og høj olefinpolymerisationshastighed ved polymerisation af ethylen og/eller andre 1-olefiner er en sådan, hvor ifølge opfindelsen metaloxidet er et afbrændt aluminium-
20 oxid med et overfladeareal på $10-500 \text{ m}^2/\text{g}$, der før omsætning med tetra(neophyl)zirconium på sine overflader indeholder HO-grupper svarende til et indhold fra ca. 0,5 til ca. 1,5 vægt% vand. Før indsprøjtning af katalysatoren suspenderet i et indifferent carbonhydridopløsningsmiddel i polymerisationszonen kan zirconium på grund af spontane omlejninger fås med reduceret valens og i det mindste delvis foreligge i valenstrinnet tre som Zr(III), idet der dog også kan være noget Zr(II) og noget Zr(IV) til stede. Det foretrækkes ifølge opfindelsen, at man, efter at omsætningen mellem tetra(neophyl)zirconium og aluminiumoxid er
30 tilendebragt, ælder opslæmningen af reaktionsproduktet for at tillade spontane omlejninger, indtil zirconiums valens, i det mindste delvis, er reduceret til tre.

Polymerisationen gennemføres i et indifferent,
35 praktisk talt vandfrit carbonhydridmedium ved fra 20 til

0 ca. 300°C, hvilket afhænger af den eller de monomere, der skal polymeriseres, og af, hvorvidt der skal anvendes en opslæmning eller en opløsning under polymerisationsfremgangsmåden. Hvor ethylen undergår homopolymerisation eller
5 copolymerisation sammen med andre olefiner, vil den foretrukne temperatur ligge på 130-170°C, idet polymerisation sker i enkelt-fase ved opløsningspolymerisation med maksimale hastigheder og høj effektivitet (udbytte af polymer pr. enhed zirconiumkatalysator). Propylen polymeriseres
10 fortrinsvis ved lavere temperaturer fra 50 til 150°C, når krystallinsk polypropylen er det ønskede produkt, skønt højere temperaturer dog også kan anvendes.

Det anvendte tryk er ikke kritisk, så længe det blot er tilstrækkeligt til ved den valgte temperatur at
15 forhindre carbonhydridopløsningsmidlet i at koge og til at holde de anvendte monomere opløst i opløsningsmidlet. Således kan trykket ligge fra atmosfæretryk til 1000 atm. eller endog højere ved de højeste polymerisationstemperaturer.

20 Ved fremstillingen af den foretrukne katalysator fjerner aktivering af Al_2O_3 ved høj temperatur alt frit H_2O og praktisk talt alle HO-grupper fra aluminiumoxidet, formindsker mængden af tilbageværende chlorid fra 0,7 til 0,2 vægt% og omdanner en del af det oprindelige krystallinske gamma- Al_2O_3 til de mere aktive delta og theta-former. Hydratisering med vanddamp i fugtig atmosfære tjener
25 til genindføring af hydroxylgrupper på Al_2O_3 -overfladerne.

Den endelige tørring ved ca. 400°C formindsker koncentrationen af HO-grupper på overfladen af Al_2O_3 til
30 en optimal værdi i området 0,5 til 1,5 vægt% vand, idet der således tilvejebringes isolerede enkelte og parvis anbragte HO-grupper på aluminiumoxidoverfladerne, hvilket gør disse overflader mere velegnede til omsætning med tetra(neophyl)zirconium i opløsning.

35 Den foretrukne katalysator fremstilles dernæst ved

0

sammenblanding af en suspension af det aktiverede, hydroxylerede aluminiumoxid i vandfri mineralolie med en opløsning af tetra(neophyl)zirconium i carbonhydridopløsningsmiddel. Almindeligvis ligger den anvendte andel af tetra-

5

(neophyl)zirconium på mindst 0,05 millimol pr. gram Al_2O_3 og er fortrinsvis fra 0,15 til 0,35 millimol pr. gram Al_2O_3 eller andet metaloxid. Større andele er operable, men tilvejebringer ingen yderligere fordele, da de ikke giver forøget katalysatoraktivitet.

10

Omsætningen mellem tetra(neophyl)zirconium og hydroxyleret aluminiumoxid kan gennemføres ved temperaturer fra 0 til 100°C , hvilket afhænger af den tilladte tid. Efter blanding af suspensionen af aluminiumoxid med opløsningen af tetra(neophyl)zirconium sker der en reaktion mellem HO-grupperne på bærerens tilgængelige overflade og zirconiumforbindelsen, hvorved dannes Zr-O-Al kemiske bindinger med eliminering af ca. 2,5 af de 4-hydrocarbylgrupper, der oprindeligt var bundet til zirconium. Tert.butylbenzen er det biprodukt, der konstateres ved denne omsætning,

15

20

hvilket også skulle forventes på grundlag af ovenstående redegørelse.

Derpå følger efter ældning, der især gennemføres ved 50°C og derover, en delvis sønderdeling eller dekomponering til dannelsen af den aktive katalysator, i hvilken zirconium, i det mindste delvis foreligger i lavere valenstrin. De eliminerede neophylgrupper kan enten omdannes til tert.butylbenzen ved optagning af en proton fra opløsningsmidlet, eller de kan sammenkobles parvis indbyrdes.

25

30

Ved kontinuerlig ethylenpolymerisation med katalysatoren ifølge opfindelsen i omrørt autoklav har de opnåede udbytter ligget på over 10.000 dele polyethylen pr. del zirconium, når man anvender det foretrukne neophylzirconiumaluminat bundet til aluminiumoxid. Ifølge sagens natur er portionsvis gennemførte fremgangsmåder mindre effektive, men ikke desto mindre fås let udbytter i området 700 til

35

0

1000 g polyethylen pr. millimol zirconium pr. time, hvilket bør sammenlignes med kun 50 til 100 g polyethylen pr. millimol Zr, der fås ifølge den kendte teknik med reaktionsproduktet af tetra(benzyl)zirconium med hydratiseret

5 Al_2O_3 som katalysator.

Ved den foretrukne kontinuerlige polymerisation fødes katalysatorsuspensionen og ethylenet opløst i et aliphatisk eller cycloaliphatisk carbonhydrid hver især kontinuerligt til den omrørte polymerisationszone, idet det
10 molære forhold mellem ethylenfødemateriale og zirconium holdes på en værdi i området 35.000-4000.000/en.

De med katalysatoren ifølge opfindelsen opnåede polyolefiner er lineære, hoved-til-hale polymere med høj molekylvægt. I tilfælde med ethylenhomopolymerisationer
15 har det herved fremkomne lineære polyethylen et krystallinsk smeltepunkt i intervallet $133-138^\circ\text{C}$, en massefylde efter afspændingsopvarmning i området 0,96 til $0,97\text{ g/cm}^3$. Om ønsket kan ethylenpolymere med lavere massefylde, f.eks. på 0,90 til $0,96\text{ g/cm}^3$, fås ved copolymerisation af ethylen med mindre andele, 0,1 til 15 mol%, højere α -olefiner,
20 fortrinsvis C_4 til C_{10} monomere, således at der tilvejebringes copolymere indeholdende 0,1 til 12 vægt% copolymeriseret højere olefin under anvendelse af katalysatoren ifølge opfindelsen. Sådanne copolymere indeholder tilfældigt fordelte sidekæder af reguleret længde, hvilket i no-
25 gen grad fremkalder udvikling af krystallinitet hos de faste polymere, der som resultat heraf meddeles forøget sejhed og modstandsdygtighed mod revnedannelse ved trækbelastning. Som bekendt finder de fleste ethylenpolymere
30 kommerciel anvendelse som selvbærende folier, trådovertrek, tør og støbte emner til kommerciel brug. Om ønsket kan de fyldes med glas eller andre stive fibre, lerjordarter såsom kaolin og lignende for at tilvejebringe hårde, stive støbte genstande.

35

Homopolymeriseringen af propylen under anvendelse

0 af katalysatoren ifølge opfindelsen kan gennemføres således ved styring af fremgangsmådebetingelserne, at der fås stærkt stereoregulære, hoved-til-hale, krystallinske polypropylen-
5 er med høj molekylvægt, som er uopløselige i carbonhydrider ved omgivelsestemperatur og tungt opløselige selv ved temperaturer over 100°C , og som har krystallinske smeltepunkter i intervallet $162-170^{\circ}\text{C}$ således som bestemt ved enten differential-termisk analyse eller varmekrystallinskopi under anvendelse af polariseret lys, og ligeledes
10 kan fremstilles højmolekylære lineære, hoved-til-hale polypropylen-er med høj molekylvægt, der er amorfe på grund af ataktisk sterisk struktur og opløselige i carbonhydrider, selv ved stuetemperatur. Den krystallinske type polypropylen benævnes nu ifølge et forslag fra Giulio Natta
15 som polypropylen, der udviser "isotaktisk" struktur på grund af tilstedeværelsen af lange segmenter i macromolekylerne, i hvilke grupperne knyttet til successive asymmetriske carbonhydridatomer langs kæden har samme konfiguration. Som bekendt finder krystallinsk polypropylen mange kommercielle anvendelser, især som tekstilfibre, både
20 i vævede og ikke-vævede tekstiler, og som folier, film, plastre, overtræk og støbte emner til kommerciel brug. Amorf polypropylen er anvendeligt i blandinger med krystallinske polyolefiner for at tilvejebringe sejhed og i
25 klæbemidler og kautsjukker.

Katalysatoren ifølge opfindelsen kan benyttes til at fremstille amorfe ethylen/propylen-kautsjukker, hvor ca. 30 til ca. 72 vægt%, men fortrinsvis ca. 50 vægt%, ethylen og tilsvarende 70 til 28% propylen er kombineret i
30 macromolekylerne ved copolymerisation af ethylen og propylen under konstante omgivelsesbetingelser. På grund af ethylens højere reaktivitet ved selve polymerisationstrinnet bør man benytte en højere andel af propylen i monomerfødematerialet, som tilføres polymerisationszonen, end den
35 andel, man i virkeligheden ønsker at inkorporere i copoly-

0

mermacromolekylerne. Om ønsket kan man for at tilvejebringe aktive steder til efterfølgende traditionel kemisk vulkanisation (tværbinding) indbefatte mindre andele af ukonjugerede diener, f.eks. 1,4-hexadien, 2-methyl-1,5-hexadien osv., i copolymerene ved at medtage mindre andele af disse dienmonomere i blandingen af monomere, der som fødemateriale tilføres polymerisationszonen. Kautsjukker kan også fås ved homopolymerisation af konjugerede diolefiner såsom butadien eller isopren under anvendelse af katalysatoren og fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Disse syntetiske kautsjukkers egenskaber og anvendelighed er velkendte inden for kautsjukindustrien.

Da katalysatorsystemet ifølge den foreliggende opfindelse er så aktivt og effektivt, vil det forstås, at der ved polymerisationer hermed fås et meget lavt niveau for katalysatorrest i det færdige polyolefinprodukt, som ikke frembringer skadelige virkninger. Derfor anvendes polymerene i den tilstand, hvori de frembringes, uden at det er nødvendigt med kostbare og indviklede trin eller metoder til fjernelse af komplekse katalysatorer, således som man sædvanligvis har været nødt til at benytte i forbindelse med kommerciel praksis ifølge tilsvarende, kendt teknik.

Nedenstående eksempler tjener til illustration af katalysatoren ifølge opfindelsen, dens fremstilling og anvendelse ved gennemgang af nogle typiske udførelsesformer og varianter.

30

35

0

Eksempel 1Fremstilling af tetra(neophyl)zirconium

- 48,6 g (2,0 mol) magnesiumspåner fyldes i en 2 liters trehalset glaskolbe monteret med omrører, N_2 -tilførsel, N_2 -afgang forbundet til et mineraloliebobleapparat samt med en 500 cm³ dråbetragt. Kolben gennemskylles med N_2 natten over for at fjerne luft og fugt. Derpå tilsættes 160 cm³ tørt, deoxygenet ethylether. Et iodkrystal sættes til for at aktivere Mg-overfladen, og derpå tilsættes dråbevis 118 g (0,7 mol) neophylchloridopløsning i 160 cm³ tør toluen. Reaktionsblandingen omrøres kontinuerligt og holdes ved 30-35°C, indtil alt neophylchlorid er tilsat. Reaktionsblandingen bliver brun i løbet af denne periode. Efter 1 time udtages en alikvot del på 5 cm³ af den ovenpå svømmende opløsning fra reaktionsblandingen, neutraliseres med 20 cm³ 0,1 molær vandig HCl og titreres tilbage med phenolphthalein som indikator til et omslagspunkt ved lyserødt ved hjælp af 5 cm³ 0,2 molær vandig NaOH. Grignard-reagensets koncentration viser sig derved at være 2 molær.
- Grignard-reagenset overføres til en 2 liters kolbe gennemskyllet med en strøm af tør nitrogen. Uomsat Mg vaskes med 400 cm³ tør toluen, og vaskningen sættes derpå til Grignard-opløsningen. Grignard-opløsningen (neophylmagnesiumchlorid) afkøles til -10°C, og derefter tilsættes 40 g 97%'s $ZrCl_4$ (0,166 mol) gennem en tilslagstragt for faste stoffer. Opslæmningen omrøres i 1 time og opvarmes til 50°C, hvorefter den overføres til en kasse med indifferent atmosfære og filtreres gennem et 2,5 cm tykt lag tørret "Celite" (diatoméjord). Filtratet koncentrerer ved indampning. Krystaller af fast tetra(neophyl)zirconium dannes efter afkøling. Udbyttet af dette produkt er ca. 70 g. Krystallerne renses ved omkrystallisation fra n-hexan. Det rensede tetra(neophyl)zirconiumprodukt viser sig at smelte ved 67-68°C ved iagttagelse på Fisher-Johns varmeblokmikroskop og ved 69°C ved bestemmelse af smeltepunktet ef-

0

ter DSC i N_2 . Elementæranalyse af dette produkt giver en beregning for tetra(neophyl)zirconium i teorien:

C = 78,99% og H = 8,40%

Fundet: C = 75,85% og H = 8,20%.

5

Fremstilling af neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som katalysator

a) Aktivering af aluminiumoxid

10

111,2 g afbrændt aluminiumoxid af kommerciel kvalitet med et overfladeareal på $100 \text{ m}^2/\text{g}$ anbringes i en vertikal kvartsreaktor og tørres ved 1000°C i en løbende strøm af N_2 i 6 timer. Det tørre Al_2O_3 genhydratiseres delvis ved kontakt med en 50%'s relativ fugtig atmosfære ved 23°C i 16 timer og tørres derefter påny til et optimalt indhold af HO-grupper ved opvarmning til 400°C i 4 timer i en løbende strøm af N_2 .

15

Det herved fremkomne aktiverede aluminiumoxid suspenderes under en N_2 -atmosfære i 1900 cm^3 mineralolie indeholdende 100 cm^3 vaseline og opbevares under N_2 , indtil det skal bruges. En prøve af opslæmningen foraskes og viser sig at indeholde 0,048 g aluminiumoxid pr. cm^3 .

20

b) Katalysatorfremstilling

25

10 cm^3 af en opløsning indeholdende 0,074 g af det ifølge eksempel 1 fremstillede tetra(neophyl)zirconium opløst i decahydronaphthalen sættes til 10 cm^3 af opslæmningen af aluminiumoxid i mineralolie under kontinuerlig omrøring, og denne blanding tillades at reagere ved 25°C i 21 timer under tilvejebringelse af en suspension af neophylzirconiumaluminat bundet til aluminiumoxid i mineralolie, som dernæst anvendes til at polymerisere ethylen. Zirconium foreligger i dette produkt i reduceret tilstand.

30

35

0

Eksempel 2

Polymerisation af ethylen ved 150°C under anvendelse af neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som katalysator

5 En tilkapslet flaske på 350 cm³ fyldt med 340 cm³ tør deoxygeneret decahydronaphthalenopløsningsmiddel opvarmes til 150°C, og opløsningsmidlet sættes med ethylen, der tilføres ved 2,8 atm. 3 cm³ af suspensionen af neophylzirconiumaluminat bundet til aluminiumoxid i mineralolie fremstillet som beskrevet ovenfor i eksempel 2 sættes derfter
10 til ethylenopløsningen. Efter 3 min. afsluttes polymerisationen ved tilsætning af 2 cm³ isopropanol, der virker ved at ødelægge katalysatorens aktivitet. Reaktionsblandingen afkøles, hvilket får polyethylenet til at udfældes. Det
15 faste polyethylen isoleres ved filtrering, vaskes med cyclohexan og methanol og tørres i vakuumovn ved 80°C i 16 timer. Udbyttet af fast, tørt polyethylen er 0,7 g. På grundlag af dette udbytte beregnes polymerisationshastigheden til at have været 780 g/millimol Zr/time. Det faste, lineære polyethylen er hvidt og har et krystallinsk smeltepunkt på
20 133°C således som bestemt ved DSC-teknik og er højmolekylært bestemt efter vægt.

Eksempel 3

25 Polymerisation af ethylen ved 80°C under anvendelse af neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som katalysator

En 350 cm³ tilkapslet kolbe af "Pyrex" ®-glas indeholdende 200 cm³ tør deoxygeneret toluen, som holdes ved
30 80°C, mættes med ethylen ved 2,8 atm. Til denne opløsning af ethylen tilføres derpå 3 cm³ af suspensionen i mineralolie af neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid fremstillet i eksempel 1. Polymerisationen begynder med det samme således som vist ved fældning af polymer. Yderligere ethylen indføres i reaktoren, således at trykket holdes ved
35

0 2,8 atm. Efter 1 time ved 80°C afsluttes polymerisationen
ved tilsætning af 2 cm³ isopropanol, og det granulære poly-
propylen udvindes ved filtrering og tørres i en vakuumovn
ved 80°C i 16 timer. Vægten af tørt, fast, lineært polyethy-
5 len, som udvindes herved, er 1,3 g. Polyethylenet har et
krystallinsk smeltepunkt på 135°C således som bestemt ved
DSC-teknik og har høj molekylvægt.

Eksempel 4

10 Sammenligning af aktiviteten for neophylzirconium-
aluminat og benzylzirconiumaluminat på aluminium-
oxid anvendt som katalysatorer til polymerisatio-
nen af ethylen ved en kontinuerlig fremgangsmåde

15 a) Polymerisation af ethylen under anvendelse af
neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som
katalysator

En 0,000625 molær opløsning i n-hexan af tetra-
(neophyl)zirconium ifølge eksempel 1 fremstilles. Under an-
20 vendelse af det i tegningens fig. 1 viste apparat og skit-
serede fremgangsmåde fremstilles kontinuerligt en suspen-
sion af en aktiv understøttet katalysator omfattende neophyl-
zirconiumaluminiumoxid ved, at den 0,000625 molære opløsning
af tetra(neophyl)zirconium fra en fødetank 6 fødes gennem en
25 blandeventil 15 til en forblendebeholder 1 med en hastighed
på 200 cm³/time, og en suspension af aktiveret aluminium-
oxid fremstillet som beskrevet i eksempel 1a) tilføres og-
så fra en fødetank 7 gennem blandeventilen 15 med en hastig-
hed på 0,5 g Al₂O₃ pr. time til forblendebeholderen 1, som
30 er en omrørt rustfri stålautoklav med en kapacitet på
975 cm³, hvori den fortyndes med 1400 cm³ hexan pr. time og
holdes ved en temperatur på 50°C. Ikke vist i fig. 1 findes
en fødetank og en ledning, hvorigennem hexan fødes til for-
blande-kammeret. Efter en opholdstid på ca. 40 min., der skal
35 tillade reaktioner mellem tetra(neophyl)zirconium og det ak-

0

tiverede aluminiumoxid, således at der tilvejebringes neophylzirconiumaluminat, fødes katalysatorsuspensionen kontinuerligt til en anden rustfri stålautoklav 2 med en kapacitet på 265 cm^3 med samme hastighed og fortyndes dér med 800 cm^3 n-hexan pr. time, medens der omrøres med et blandeapparat 13. Ikke vist findes en ledning fra en hexanfødertank til autoklaven 2, gennem hvilken n-hexan tilføres. Efter en opholdstid på 6 min. i autoklaven føres den fortyndede katalysatorsuspension dernæst kontinuerligt gennem en ventil 16 til en omrørt rustfri stålpolymerisationsbeholder 3 med en kapacitet på 253 cm^3 , hvori den bringes i kontakt med ethylenfødemateriale der tilføres fra et reservoir 9, gennem en ventil 17 som en 7 vægtprocents opløsning i n-hexan med en hastighed på 200 g ethylen/time.

15

Katalysatorens koncentration i reaktoren med hensyn til zirconium er $2,0 \times 10^{-5}$ molær. Til styring og begrænsning af polyethylenets molekylvægt tilføres også H_2 til polymerisationskammeret med en hastighed på 100 millimol/time som en 0,0825 molær opløsning i n-hexan. H_2 -tanken og -fødelinien er ikke vist i fig. 1. Om ønsket kan denne strøm også tilføres gennem blandeventilen 17.

Opholdstiden i polymerisationskammeret holdes på ca. 2,56 min. ved kontinuerlig udtagning af polymerisationsblandingen gennem en blandeventil 19 og videreføring til et deaktiveringskammer, et rørformet turbulent blandeapparat 4, hvor katalysatoren deaktiveres til polymerisationens afslutning ved tilsætning fra et reservoir 12 gennem blandeventilen 19 af en 0,0033 molær opløsning af isopropanol i n-hexan med en hastighed på $600 \text{ cm}^3/\text{time}$ til reaktionsblandingen indeholdende opløst polyethylen. I stedet for isopropanol kan andre alkanoler, vanddamp eller CO_2 anvendes som deaktivator.

Opløsningen af polyethylen udtømmes kontinuerligt gennem en automatisk styret trykreduktionsventil 20 til en produktmodtager 5, der holdes på 50°C , hvori den faste po-

35

0 lyethylenfase adskilles fra opløsningsmidlet. Polymerstrømmen føres til et polymerudvindingssystem 11 og udvindes fra polymerisationsmediet ved filtrering, og polyethylenet, der er vådt af n-hexan, hakkes op i en blander, vaskes med n-
5 -hexan og tørres i en vakuumovn ved 80°C i 16 timer. Monomere og opløsningsmiddel, der udvindes fra toppen af adskillelsesorganet 5, sendes gennem et ikke vist raffineringstårn og recirkuleres derpå gennem blandeventilen 17 til polymerisatoren 3.

10 Hastigheden for polyethylenfremstilling ved stabil drift over et tidsrum på flere timer er 177 g pr. time (88,5% 's omdannelse af ethylenfødemateriale til polymerisatet). Udbyttet af polyethylen er 1415 kg/mol zirconium. Det tørrede polyethylen har en smelteviskositet således som be-
15 stemt ved ASTM-metode 1238-65T betingelse E, på 2,8 decigram/min. Det fremstillede polyethylens massefylde således som bestemt ved ASTM D792-64T (metode korrigeret til 23°C) viser sig at være 0,960 g/cm³. Det fremstillede polyethylen er således en stærk lineær, krystallinsk polyethylen
20 med høj molekylvægt, som er velegnet til brug ved fremstilling af folier og sprøjtestøbte genstande.

b) Polymerisation af ethylen under anvendelse af benzylzirconiumaluminat som katalysator

25 Ovenstående forsøg (eksempel 4a) gentages, idet der imidlertid som katalysator anvendes et reaktionsprodukt af det aktiverede aluminiumoxid med tetra(benzyl)zirconium, bortset fra, at koncentrationen af zirconiumkatalysator hæves en lille smule over for den i eksempel 4a an-
30 førte til $2,14 \times 10^{-5}$ molær i polymerisationsautoklaven. I dette tilfælde er polyethylendannelsen 167 g/time (83,8% omdannelse af ethylenfødemateriale).

En analyse af reaktionerne beregnet på ændringen i aktivitet (a), som bestemmes efter udtrykket

0

$$a = \frac{1}{\bar{\tau}} \frac{Q}{1-Q}$$

5 hvor $\bar{\tau}$ er opholdstiden i polymerisatoren, og Q er ethylens
 omdannelsesgrad,
 afslører a -værdier på $3,029 \text{ min}^{-1}$ for neophylzirconiumalu-
 minatkatalysatoren imod kun $2,017 \text{ min}^{-1}$ for benzylzirconium-
 aluminatkatalysatoren. Selv om koncentrationen af neo-
 10 phylzirconiumaluminatkatalysator i polymerisatoren således
 endda er mindre ($2,0 \times 10^{-5} \text{ molær}$) end af benzylzirconium-
 aluminatkatalysatoren ($2,14 \times 10^{-5} \text{ molær}$), er neophylzirco-
 niumaluminatets aktivitet 1,5 gange så høj som benzylzirco-
 niumaluminatets.

15

Eksempel 5

Polymerisation af propylen under anvendelse af
neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som
katalysator

I en 1 liters omrørt nitrogenfyldt autoklav anbrin-
 20 ges 600 ml cyclohexan rensat ved gennemskylning med nitro-
 gen, hvorefter den er sendt gennem et lag surt aluminium-
 oxid under nitrogen. Medens autoklaven holdes under et tæp-
 pe af nitrogen, indsprøjtes 0,2 millimol neophylzirconium-
 aluminat understøttet på 1 g afbrændt aluminiumoxid frem-
 25 stillet som i eksempel 2 med injektionssprøjte som opslæm-
 ning i 20 ml cyclohexan. Propylen under et tryk på 1,4 atm.
 indføres i systemet, der omrøres ved 500 omdrejninger pr.
 min. Temperaturen og propylentrykket hæves til $50^{\circ}\text{C}/4,2 \text{ atm.}$
 og holdes her i 4 timer. De herved opnåede 10 g polypropy-
 30 len foreligger i form af en gel, der inddampes, hvilket gi-
 ver et sejt, fleksibelt ark. Denne polymers grænseviskosi-
 tetstal er $12,5 \text{ dl/g}$ således som målt ved en koncentration
 på 0,1% i dekalin ved 130°C . 35% af polymeren er uopløselig
 i kogende heptan. Det uopløselige polypropylen er højkry-
 35 stallinsk og udviser isotaktisk struktur. En meget sejt,

0

kautsjukagtig folie med en tykkelse på 0,13 mm fås ved kompressionsstøbning af 0,5 g af den totale polymer ved 230°C og et pressetryk på 1360 kg.

5

Eksempel 6

Polymerisation af ethylen med et neophylzirconium-silicat på siliciumoxid som katalysator

20 g af et kommercielt tilgængeligt afbrændt siliciumoxid med et overfladeareal på 225 m²/g anbringes i en lodret glasreaktor og tørres ved 200°C i en løbende strøm af nitrogen i 4 timer. 1 g af det tørrede siliciumoxid suspenderes i 38,5 cm³ decahydronaphthalen, og der tilsættes 1,5 cm³ 0,2 molær tetra(neophyl)zirconium i benzen. Efter 40 min. analyseres overfasevæsken, som svømmer oven på katalysatoren, ved gaschromatografi. En materialebalance viser, at ca. 2,1 neophylgrupper er fortrængt fra hvert mol tetra(neophyl)zirconium under dannelse af neophylzirconium-silicatet på siliciumoxid-katalysatoren.

Polymerisationen af ethylen gennemføres i en tilkapslet kolbe indeholdende 340 cm³ decahydronaphthalen mættet med ethylen ved 150°C og et tryk på 2,8 atm., idet der tilføres 4 cm³ af neophylzirconiumsilicatet på siliciumoxidet som katalysator (0,1 g siliciumoxid, 0,03 millimol Zr). Efter 3 min. standses polymerisationen ved tilsætning af 2 cm³ isopropanol. Opløsningen afkøles, og den fældede polymer skilles fra ved filtrering, vaskes med cyclohexan og methanol og tørres i en vakuumovn ved 80°C i 16 timer. Det udvundne produkt, som indbefatter katalysatorrest, vejer 0,345 g, hvilket er ækvivalent med 0,245 g polyethylen. På grundlag af dette udbytte beregnes polymerisationshastigheden at have været 163 g/millimol Zr/time i modsætning til 780 g/millimol Zr/time, der opnåedes i eksempel 2 ved anvendelse af den foretrukne katalysator ifølge opfindelsen.

35

0

Eksempel 7

Copolymerisation af ethylen og propylen med en katalysator af neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid til dannelsen af en krystallinsk copolymer

- 5 80 cm³ deoxygeneret hexan i en omrørt beholder mættes ved 25°C med propylen ved et tryk på 1,4 atm. Trykket hæves til 2,9 atm. ved tilførsel af ethylen, og copolymerisationen gennemføres ved tilsætning af 10 cm³ af en neophylzirconiumaluminat-katalysatoropslæmning fremstillet ved om-
- 10 sætning af 10 g aluminiumoxid aktiveret som beskrevet i eksempel 1 og 2,0 millimol tetra(neophyl)zirconium i 210 cm³ deoxygeneret hexan. Efter 20 min. ved 25°C standses polymerisationen ved, at de uomsatte olefiner slippes ud. Polymeren skilles fra ved filtrering, vaskes med methanol og tørres ved 80°C i 16 timer. Det udvundne produkt vejer 6,44 g. Denne copolymer har et krystallinsk smeltepunkt på 122,5°C bestemt ved DSC-teknik og viser sig ved infrarød analyse at indeholde 10,1 vægtprocent copolymeriseret propylen.

20

Eksempel 8

Copolymerisation af ethylen og propylen med en katalysator af neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid til frembringelse af en amorf copolymer

- 25 2 g aluminiumoxid aktiveret som i eksempel 1 suspenderes i 40 cm³ hexan, og 2 cm³ af en 0,2 molær opløsning af tetra(neophyl)zirconium i benzen tilsættes. Efter 1 time overføres en portion af opslæmningen til et prøveglass, og hexanen fordampes under vakuum, hvilket efterlader 1,06 g katalysator. Prøveglasset forsegles og anbringes i en rustfri stålreaktor sammen med to rustfri stålkugler. Reaktoren lukkes tæt til og påfyldes 50 g propylen, varmes op til 25°C og tilføres ethylen, indtil trykket i reaktoren er nået op på 35 atm. Ampullen med katalysatoren brydes derpå
- 30 itu, og polymerisationen tillades at skride frem i 1 time.
- 35 Den herved dannede amorfe copolymer isoleres som en kaut-

0

sjukagtig kugle, der skilles fra glasset og tørres, hvilket giver et udbytte på 29 g copolymer, som har et indhold af copolymeriseret propylen på 28,3 vægtprocent således som bestemt ved infrarød analyse.

5

Eksempel 9

Polymerisation af 1,3-butadien med et neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som katalysator

En 1 liters omrørt kolbe gennemskyllet med nitrogen påfyldes 500 cm³ deoxygeneret toluen, som opvarmes til 50°C og mættes med 1,3-butadien ved 0,14 atm.

Neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som katalysator i hexan tilsættes i en mængde ækvivalent med 0,38 g katalysator (0,0076 millimol Zr), og polymerisationen fortsættes i 1 time. Det herved dannede produkt skilles fra ved filtrering, og hakkes i en blender og tørres i en vakuumovn ved 80°C i 16 timer. Det tørrede produkt vejer 1,30 g, hvilket er ækvivalent med 0,75 g polybutadien. På grundlag af dette udbytte beregnes polymerisationshastigheden at have været 9,9 g/millimol Zr/time. Infrarød analyse viser, at polymerens struktur er af 1,4-trans-typen.

Eksempel 10

Polymerisationen af propylen med neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som katalysator

1 g aluminiumoxid aktiveret som i eksempel 1 suspenderes i 40 cm³ tør hexan i en omrørt kolbe under nitrogen. 5 cm³ 0,1 molær tetra(neophyl)zirconium sættes til kolben. Efter 16 timer overføres neophylzirconiumaluminatkatalysatoren til en ampul, og hexanen fordampes under højvakuum. Ampullen forsegles og anbringes i en rustfri stålreaktor sammen med to kugler af rustfrit stål. Reaktoren gennemskylles med nitrogen til udelukkelse af al luft, forsegles, evakueres, afkøles og påfyldes 75 g propylen.

0 Reaktoren opvarmes til 50°C , og ampullen brydes ved, at
reaktoren rystes. Efter 1 time isoleres polymeren, skilles
fra glasset og tørres, hvilket giver 26 g polypropylen
med et smeltepunkt på 158°C og et krystallisationspunkt
5 på 110°C som bestemt ved DSC. Polypropylenet har et loga-
ritmisk viskositetstal bestemt i decahydronaphthalen ved
 130°C (0,1% 's opløsning) på 9,64. Ekstraktion af propyle-
net med kogende hexan i 4 timer fjerner 3% af polymeren,
hvilket indikerer, at resten er i det væsentlige højmole-
10 kylært polypropylen med isotaktisk struktur. Den hexan-
opløselige fraktion ekstraheres yderligere med kogende
toluen. Den kvældede, men i toluenen uopløselige rest har
efter tørring et smeltepunkt på $162,5^{\circ}\text{C}$ således som be-
stemt ved DSC og udgør 90% af det oprindelige råprodukt.
15 Uopløseligheden i toluen ved kogepunktet indikerer, at
dette krystallinske polypropylen omfatter macromolekyler,
som praktisk talt fuldstændig har den isotaktiske struk-
tur.

20 Eksempel 11

Terpolymerisering af ethylen, propylen og 1,4-
-hexadien under anvendelse af neophylzirconium-
aluminat på aluminiumoxid som katalysator

25 4 g aluminiumoxid aktiveret som i eksempel 1 sus-
penderes i 80 cm^3 hexan og omsættes med 12 cm^3 af en 0,1
molær opløsning af tetra(neophyl)zirconium i benzen. En
portion af opslæmningen overføres til en glasampul, og
væsken fordampes, idet katalysatoren tørres under højva-
kuum. Den tørre katalysator i ampullen vejer 1,277 g. Am-
30 pullen anbringes i en rustfri stålreaktor sammen med to
kugler af rustfrit stål. Reaktoren lukkes og påfyldes
 50 cm^3 1,4-hexadien og 50 cm^3 n-hexan. Reaktoren afkøles,
påfyldes 50 g propylen, opvarmes til 100°C og sættes un-
der et tryk på 56 atm. med ethylen. Katalysatorampullen
35 brydes itu, og terpolymeriseringen tillades at skride

0

frem i 1 time. Polymeren, der isoleres som et smuld, skilles fra glasset og tørres, hvilket giver 9 g terpolymer. Ud fra terpolymeren fremstilles en smeltepressefolie, som analyseres ved infrarød analyse og viser sig at indeholde 5,5 methylgrupper/100 carbonatomer og 8,3 transolefingrupper/2000 carbonatomer, hvilket er ækvivalent med 15,6 vægtprocent propylen og 2,43 vægtprocent hexadien.

5

Eksempel 12

10

Terpolymerisation af ethylen, propylen og 5-ethylidennorbornen under anvendelse af neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som katalysator

0,7352 g tørt neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som katalysator fremstillet som beskrevet i eksempel 12 forsegles i en glasampul. Katalysatorampullen anbringes i en rustfri stålreaktor sammen med to kugler af rustfrit stål. Reaktoren lukkes, påfyldes med 20 cm³ 5-ethylidennorbornen, afkøles og påfyldes 75 g propylen. Efter opvarmning til 100°C sættes reaktoren under et tryk på 35 atm. med methylen, og katalysatorampullen brydes itu. Efter 1 time isoleres polymeren, adskilles fra glasskår og tørres i en vakuumovn ved 80°C i 16 timer. Ud fra terpolymeren fremstilles en smeltepressefolie, der analyseres ved infrarød analyse og herved viser sig at indeholde 12 methylgrupper/100 carbonatomer og 4,6-trans-olefiniske grupper/100 carbonatomer, hvilket er ækvivalent med en sammensætning på 32 vægtprocent polypropylen og 1,97 vægtprocent ethylidennorbornen i terpolymeren.

15

20

25

30

Eksempel 13

Copolymerisation af ethylen og 1-octen under anvendelse af neophylzirconiumaluminat på aluminiumoxid som katalysator

1,12 g tørt neophylzirconiumaluminat-katalysator fremstillet som i eksempel 12 dog med undtagelse af, at den

35

0 har et zirconiumindhold på 0,2 millimol pr. gram aluminium-
oxid, forsegles i en ampul og sættes til en rustfri stål-
reaktor indeholdende to kugler af rustfrit stål. Reaktoren
befries for luft og påfyldes 10 cm³ 1-octen, opvarmes til
5 100°C og sættes under et tryk på 35 atm. ethylen. Katalysa-
torglasset slås itu, og copolymerisationen tillades at skri-
de frem i 1 time. Produktet isoleres, skilles fra glasskår
og tørres. Den tørre copolymer vejer 3,3 g og har et smel-
tepunkt på 120°C således som bestemt på differential-scan-
10 deringscalorimeter (du Pont model 900).

Da katalysatoren, der anvendes ved fremgangsmåden
ifølge opfindelsen, er genstand for deaktivering med O₂,
H₂O, CO₂ eller andre reaktive stoffer, tages der i alle
eksemplerne foranstaltninger til at holde udstyret rent og
15 tørt og fri for kontakt med atmosfæren, og opløsningsmid-
lerne, H₂ og monomerene befries for selv spor af fugt el-
ler oxygen ved anvendelse af konventionelle tørringsmid-
ler og alkalimetaller.

Således som vist i udførelseseksemplerne har de
20 foretrukne katalysatorformer en bemærkelsesværdig høj ak-
tivitet ved polymerisation af olefiner sammenlignet med
de tidligere kendte coordinationskatalysatorer. De har
den yderligere meget betydningsfulde fordel, at de på
grund af den høje aktivitet kun skal bruges i lav koncen-
25 tration, og da katalysatorresten efter polymerisation i
hvert enkelt tilfælde har vist sig at være af helt harm-
løs karakter og ydermere er hvid, fri for korroderende
halogener og desuden ikke-toksisk, er det ikke nødvendigt
at fjerne katalysatorresten ved det lave koncentrations-
30 niveau, hvori den forefindes i de således fremstillede po-
lyolefiner. Dette eliminerer de kostbare og i hvert fald
tidsrøvende katalysatorfjernelsestrin, der normalt følger
efter selve polymerisationen som en karakteristisk del af
de tidligere kendte kommercielle fremgangsmåder til frem-
35 stilling af polyolefiner under anvendelse af koordina-

0

tionskatalysatorer.

De ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse fremstillede olefinpolymere er regelmæssige, lineære, hoved-til-hale polymere med høj molekylvægt, som efter deres fremstilling som ovenfor beskrevet er direkte anvendelige under forarbejdning på konventionelt udstyr til fremstilling af almindelige kommercielle emner såsom seje farveløse folier, fibre, støbte emner, rør og trådovertrek.

10

Analytiske metoder

a) De fremstillede polyolefiners smeltepunkter bestemmes nøjagtig ved differential-termisk analyse ifølge den almene metode, der findes beskrevet i et kapitel af "Application of Differential Thermal Analyses to High Polymers", Organic Analysis bind IV, side 361, udgivet af Interscience Publishers, Inc. (1960). Der anvendes en differential-termisk analysator, f.eks. en du Pont model 900 DTA, monteret med differential skanderingscalorimeter-celle (DSC) justeret til en opvarmningshastighed på 5°C pr. min. under anvendelse af et tomt aluminiumbækken som reference, idet en prøve af polymeren opvarmes i et aluminiumbækken til 20°C over sit smeltepunkt. Prøven afkøles så i ca. 15 min., indtil den når en temperatur på ca. 50°C, og opvarmes derefter på ny, igen med en hastighed på 5°C pr. min., og smeltepunktet iagttages. Denne fremgangsmåde giver for polyolefiner sammenlignelige smeltepunkter med dem, der opnås ved visuel iagttagelse under anvendelse af et varmeblokmikroskop udstyret med krydspolarisatorer ifølge ASTM procedure Designation D 2117-64 til bestemmelse af semikrystallinske polymeres smeltepunkt.

b) En metode til molekylvægtsbestemmelse er målingen af det logaritmiske viskositetstal på polymeren i opløsning. Målingen af det logaritmiske viskositetstal har direkte sammenhæng med gennemsnitsmolekylvægten efter antal bestemt for hver enkelt klassepolyolefin og benyt-

35

0 tes i ovenstående eksempler til at karakterisere de ifølge de pågældende eksempler fremstillede polypropylenprodukter. Det logaritmiske viskositetstal (η_I) bestemt for polypropylenet måles ved at opløse 0,05 g af polyolefinen
 5 i 50 ml decahydronaphthalen ved 170°C. Opløsningen filtreres og overføres til et Ostwald-viskosimeter, og polymeropløsningens viskositet og opløsningsmidlets (decahydronaphthalen) viskositet måles ved 130°C ved iagttagelse af den tid, der kræves, for at samme rumfang af hvert af
 10 disse materialer passerer gennem viskosimetret.

Det logaritmiske viskositetstal (η_I) beregnes derefter under anvendelse af følgende formel:

$$15 \quad \eta_I = \frac{2,303 \log [\text{strømningstid for opløsningen/strømningstid for opløsningsmidlet}]}{\text{gram polymer i 100 ml opløsningsmiddel}}$$

Det logaritmiske viskositetstal kan korreleres med gennemsnitsmolekylvægten efter antal for den lineære polyolefin, idet f.eks. et logaritmisk viskositetstal på
 20 1,0 svarer til en gennemsnitsmolekylvægt efter antallet på 180.000, et η_I på 5 svarer til 750.000, og et η_I på 10 svarer til 1.800.000 for de her omhandlede polypropylenpolymere.

25 c) Gennemsnitsmolekylvægten efter vægt for de her omhandlede polyolefinprodukter kan måles ved de klassiske metoder med lysspredning. Imidlertid bestemmes i tilfældene med de lineære polyethylenprodukter fremstillet ifølge de foreliggende eksempler de her omhandlede
 30 produkters gennemsnitsmolekylvægt efter vægt ud fra en tidligere bestemt korrelation mellem smelteflydning (ifølge ASTM 1238-65T betingelse E) og gennemsnitsmolekylvægt efter vægt således som bestemt ved lysspredning, idet f.eks. en smelteflydning på 1 svarer til en gennemsnitsmolekylvægt efter vægt ($\bar{M}_w$) på 140.000, og en smel-
 35

0

teflydning på 3,5 svarer til $\bar{M}_w = 100.000$.

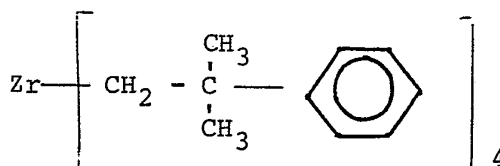
- d) Karakteriseringen af tetra(neophyl)zirconium ved kernemagnetresonansspektroskopi gennemføres ifølge den almene fremgangsmåde beskrevet i "Interpretation of NMR Spectra" af R.H. Bible, udgivet på Plenum Press i 1965, jf. tillæggets side 119. 0,02 g tetra(neophyl)zirconium opløses i 0,2 cm³ deuterobenzen (99,8%) i et NMR glasrør, der måler 5 mm i diameter og 12,7 cm i længden. Spektret bestemmes ved 42°C.
- 5

0

P a t e n t k r a v .

1. Olefinpolymerisationskatalysator indeholdende
et tetra(hydrocarbyl)zirconium, k e n d e t e g n e t ved,
5 at dens katalytisk aktive komponent er reaktionsproduktet
af tetra(neophyl)zirconium med strukturformlen

10



med et hydroxyleret metaloxid af et metal valgt fra det pe-
15 riodiske systems hovedgruppe 2 og 4 eller sidegruppe 3 og
4 ifølge Bohr's skema.

2. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at metaloxidet er et afbrændt aluminiumoxid med et over-
20 fladeareal på 10-500 m²/g, der før omsætning med tetra(neo-
phyl)zirconium på sine overflader indeholder HO-grupper
svarende til et indhold fra ca. 0,5 til ca. 1,5 vægt% vand.

3. Fremgangsmåde til fremstilling af olefinpolyme-
25 risationskatalysatoren ifølge krav 2, ved hvilken en tetra-
(hydrocarbyl)zirconiumforbindelse omsættes med et aluminium-
oxid med et overfladeareal fra 10 til 500 m²/g, som i for-
vejen er fremstillet ved opvarmning af gamma-aluminiumoxid
i en strøm af vandfri gas omfattende N₂ ved 900°C eller der-
30 over til tørring af aluminiumoxidet og omdannelse af gamma-
aluminiumoxidet til en blanding af gamma-, delta- og theta-
krystalformerne af aluminiumoxid, og det tørrede aluminium-
oxid er delvis genhydratiseret ved kontakt med en atmosfære
omfattende vanddamp, k e n d e t e g n e t ved, at aluminium-
35 oxidet dernæst befries for eventuelt blot absorberet, molekyl-

0 lært H_2O , og at koncentrationen af HO-grupper på aluminium-
oxidets overflade formindskes svarende til et indhold på
0,5 til 1,5 vægt% hydratiseringsvand ved opvarmning til en
temperatur under $500^{\circ}C$ i en strøm af vandfri gas omfatten-
5 de N_2 , hvorefter det således genhydratiserede aluminium-
oxid opslættes i et vandfrit carbonhydridmedium, blandes
med en opløsning af tetra(neophyl)zirconium i det vandfri
flydende carbonhydrid ved en temperatur fra 0 til $100^{\circ}C$,
indtil reaktionen mellem tetra(neophyl)zirconium og alumi-
10 niumoxidet er tilendebragt.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g -
n e t ved, at den anvendte andel af tetra(neophyl)zirconium
ligger i intervallet 0,1 til 0,6 millimol pr. gram alu-
15 miniumoxid.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g -
n e t ved, at man, efter at omsætningen mellem tetra(neo-
phyl)zirconium og aluminiumoxid er tilendebragt, ælder op-
20 slætningen af reaktionsproduktet for at tillade spontane
omlejninger, indtil zirconiums valens, i det mindste del-
vis, er reduceret til tre.

Fremdragne publikationer:

FIG. 1

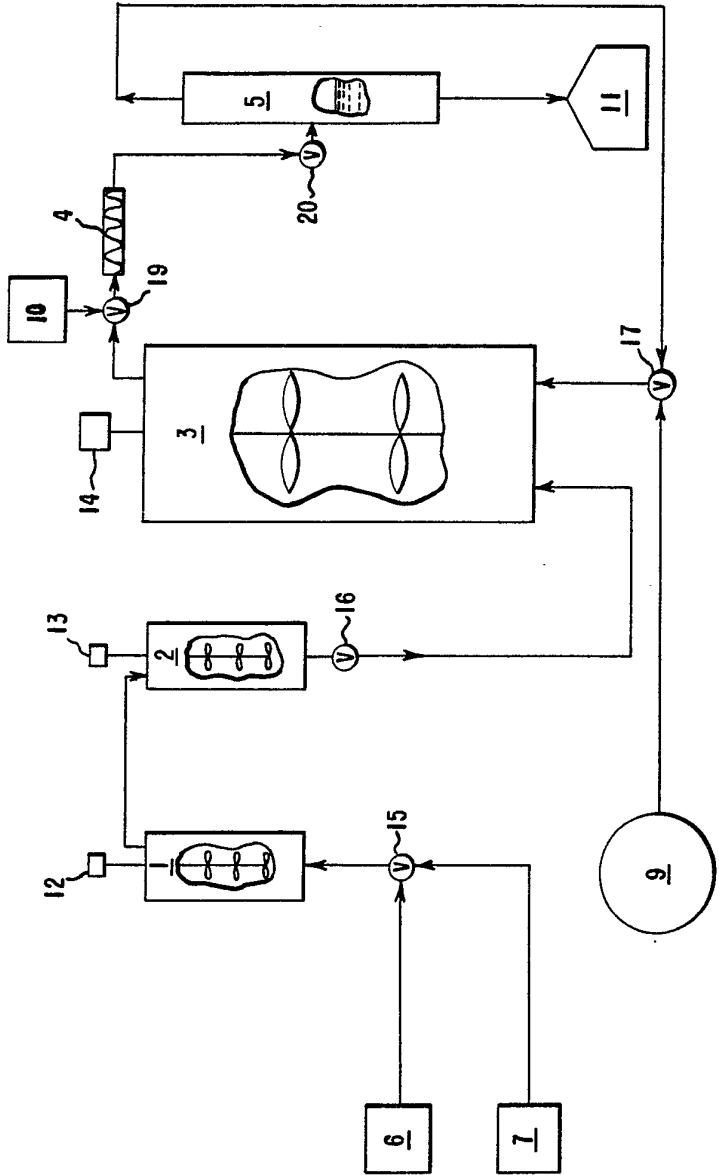


FIG. 2A

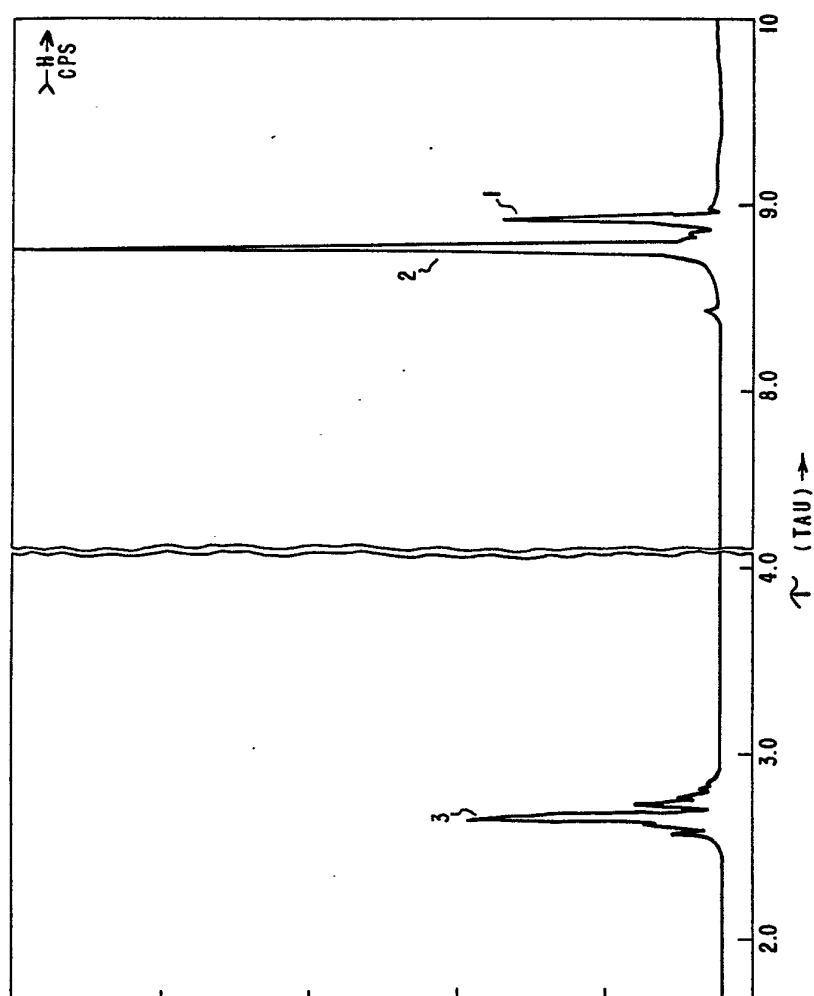


FIG. 2B

