

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 123447

Int. Cl. C 08 f 1/42 Kl. 39b⁴-1/42
C 08 f 3/06 39b⁴-3/06

Patentsøknad nr. 159.463 Inngitt 24.8.1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 15.11.1971

Prioritet begjært fra: 8.9.1964 Tyskland,
nr. F 43932

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

Oppfinnere: Kurt Rust, Heinrich-Bleicher-Str. 53, Frankfurt/
Main og Günther Lehmann, Fuchshohl 2, Neuenhain/
Taunus, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til fremstilling av etylenpolymerisater.

Det er kjent at for en universell anvendbarhet av de etter Ziegler-lavtrykkpolymerisasjonsfremgangsmåten under anvendelse av klor-, aluminium- og titanholdige blandingskatalysatorer fremstilte polyolefiner, som polyetylen, polypropylen, polybuten osv., er det av største betydning med en best mulig fjerning av katalysatorrestene.

Små mengder tungmetallforbindelser nedsetter sterkt polymerisatets termo- og lysstabilitet og fører ved de høye temperaturer ved formgivningsfremgangsmåten (sprøyttestøp, ekstrusjon osv.) til misfargninger. Misfargninger kan også oppstå ved vekselvirkning av katalysatorrestene resp. deres følgeprodukter med de tilsatte stabilisatorer. Dessuten influeres sterkt de dielektriske egenskaper

av de formede strukturer ved katalysatorrester eller polare stoffer som opparbeidelseshjelpemidler (fuktemidler for vanndampdestillasjon). Foruten metallsporene forstyrrer ved videreforarbeidelsen spesielt halogenforbindelsene, som spalter seg ved de vanlige høye forarbeidelsestemperaturer, og som i forarbeidelsesmaskinene frembringer korrosjonsforeteelser og tilveiebringer en beskadigelse av polymerisatene.

Hertil er det da bare blitt kjent og ikke til å unngå vanskelig gjennomførbare, kostbare og omstendelige opparbeidelsesfremgangsmåter som spaltning av katalysatorene med hydrogenaktive forbindelser (alkoholer, syrer, alkalier osv.) resp. med forbindelser som formår å danne oppløselige komplekser med tungmetallforbindelsene, suspensjonens filtrering hvor det spesielt ved anvendelse av klorholdige blandingskatalysatorer og alkoholer opptrer vanskeligheter ved korrosjon av filteraggregatene, eller ekstrahering av suspensjonen med vann såvel som vanndampdestillering av det dispergeringsmiddel-fuktige polymerisat.

Etter de kjente tekniske opparbeidelsesfremgangsmåter av Ziegler-lavtrykksolefiner lykkes det vanskelig å senke restinnholdet av titanforbindelser i polymerisatet til mindre enn 20 deler pr. million. Videre er det vanskelig ved anvendelse av Cl-holdige katalysatorsystemer som i forhold til halogenfrie katalysatorsystemer har den fordel at de fører til en høyere polymerisasjonshastighet, å nedsette Cl-innholdet til mindre enn 35 deler pr. million.

Det er nå funnet en fremgangsmåte til polymerisasjon av etylen eller blandinger av etylen med høyere α -olefiner inntil 8 C-atomer, fortrinnsvis propylen, buten-1 eller deres blandinger under anvendelse av Ziegler-blandingskatalysatorer, som inneholder klor, titan og aluminium i oppløsning, suspensjon eller gassfase ved normaltrykk eller trykk inntil 50 atmosfærer og ved temperaturer på 20-150°C, og fremgangsmåten er karakterisert ved at

- a) som titan- og klorholdige blandingskatalysatorkomponenter anvendes titantriklorid, som ble fremstilt ved reduksjon på organisk måte, idet konsentrasjonen er mindre enn 0,05, fortrinnsvis 0,01 - 0,001 millimol pr. liter oppløsningsmiddel resp. dispergeringsmiddel ved polymerisasjoner i oppløsning eller suspensjoner, resp. mindre enn 0,1 millimol, fortrinnsvis 0,05 - 0,005 millimol pr. kg polymerisat ved polymerisasjon i gassfase,
- b) at molforholdet mellom de aluminiumholdige katalysatorkomponenter

og de titanholdige katalysatorkomponenter er større enn 10:1, fortrinnsvis utgjør 20:1 til 1000:1 og

- c) at det for polymerisasjonen anvendte dispergeringsmiddel resp. oppløsningsmiddel og den monomere olefin inneholder mindre enn 20 deler pr. million av forurensninger, som reagerer med blandingskatalysatorkomponentene.

Det er for fagfolk overraskende og kan ikke forutsees at man fremstilte Ziegler-lavtrykkpolyetylen og/eller etylenblandingspolymerisater økonomisk med katalysatormengder på mindre enn 0,05 mmol/liter dispergeringsmiddel av titanholdig katalysatorkomponenter i teknisk interessant målestokk og ikke behøver å fjerne katalysatorresiduet etterpå. Den store tekniske fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ligger deri at det kan sees bort fra en spaltning av katalysatorrestene resp. med alkoholer, og en kostbar fjerning av denne ved ekstrahering, vanddampdestillering, utvasking med oppløsningsmidler osv., og man får et polyetylen og/eller etylenblandingspolymerisat som bare har et meget lite klor- og titaninnhold. Det er videre overraskende og kan ikke forutsees at olefinpolymerisasjonen kan gjennomføres med små konsentrasjoner av titan- og klorholdige blandingskatalysatorkomponenter når forurensningene i det monomere olefin resp. i det for polymerisasjonen anvendte dispergeringsmiddel utgjør mindre enn 20 deler pr. million.

Ifølge polymerisasjonsfremgangsmåten ifølge oppfinnelsen lar det seg polymerisere etylen såvel som blandinger av etylen med α -olefiner inntil 8 C-atomer som propylen, buten-1, penten-1, styrol osv.

Det for polymerisasjonsfremgangsmåten ifølge oppfinnelsen av etylen med de ovennevnte α -olefiner anvendte Ziegler-katalysatorsystemer består av to komponenter, nemlig den klor- og titanholdige katalysatorkomponent, nemlig titantriklorid og den aluminiumholdige katalysatorkomponent, spesielt aluminiumorganiske forbindelser med den generelle formel AlR_3 , idet R betyr en alkyl-, aryl- eller cykloalkylrest med inntil 8 C-atomer.

Titankomponentene, nemlig titantrikloridet fremstilles på organisk måte ved reduksjon av titantetraklorid, f.eks. med aluminiumorganiske forbindelser. Som spesielt virksomme har det vist seg en $TiCl_3$ -katalysator som fremstilles etter kjente fremgangsmåter ved reduksjon av $TiCl_4$ med aluminiumdietylmonoklorid resp. aluminiumetylseksiklorid, en ekvimolar blanding av aluminiumdietylmonoklorid

og aluminiummonoetyldiklorid, ved temperaturer på 0 - 30°C i inerte oppløsningsmidler, etterfølgende termisk behandling ved temperaturer på 50 - 150°C og adskillelse og utvaskning av det faste reaksjonsprodukt. Som spesielt virksomme aluminiumholdige katalysatorkomponenter har det vist seg aluminiumtrietyl og aluminiumtriisobutyl. Som oppløsningsmiddel og dispergeringsmiddel anvendes olefinfrie lavtkokende hydrokarboner, fortrinnsvis pentan, heksan eller heptan, som lett lar seg fjerne fra det dannede polymerisat ved filtrering og destillering og som ifølge oppfinnelsen inneholder forurensninger på mindre enn 20 deler pr. million av med blandingskatalysatorkomponentene reagerende komponenter. Likeledes kan det ved blandingspolymerisasjonen også anvendes α -olefinene som flytende propylen osv. som dispergeringsmiddel resp. oppløsningsmiddel. Som forurensninger kommer det spesielt i betraktning vann, svovel- og oksygenforbindelser. Rensningen av disse hydrokarboner kan foregå på forskjellig måte. Alt etter utgangskvaliteten uttas polare forurensninger ved adsorpsjon ved hjelp av aluminiumoksyd eller silicagel etter kjente metoder. I andre tilfeller kan man avdestillere det rene oppløsningsmiddel fra en blanding med aluminiumalkyler og/eller titantriklorid. Videre er det forutsetningen for polymerisasjonen av α -olefinene med de ifølge oppfinnelse små konsentrasjoner av klor- og titanholdige blandingskatalysatorkomponenter, at de monomere er ytterliggående fri for forurensninger som kan reagere med blandingskatalysatorkomponentene. Slike forurensninger er, slik det er kjent, blant annet vann, oksygen, acetylen, karbonoksyd, karbondioksyd og andre. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen må det samlede innhold av forurensningene i den monomere som kan reagere med katalysatorkomponentene være mindre enn 20 deler pr. million.

Rensningen av de monomere foretas på i og for seg kjent måte på adsorbenter, som aktivkull, silicagel, aktivert leirjord og/eller molekylsikt. Som spesielt fordelaktig viser det seg da en kombinasjon av aktivert leirjord og/eller molekylarsikt, som på grunn av enkel regenerasjonsprosess med inert gass ved forhøyet temperatur, eksempelvis 10-15 timers regenerering med N_2 ved temperaturer mellom 250 og 350°C, utmerker seg ved høy økonomi og stor adsorpsjonskapasitet. På denne måte lykkes det å stille til disposisjon en monomerkvalitet for polymerisasjonen som inneholder mindre enn 20 deler pr. million av forurensningene som reagerer med de anvendte titan- og aluminiumholdige blandingskatalysatorer. Generelt har det etter rens-

ning dannede α -olefin i detalj følgende forurensninger: karbonmonooksyd, acetylen og oksygen, hver mindre enn 1 del pr. million, vann mindre enn 3 deler pr. million og karbondioksyd mindre enn 13 deler pr. million.

Foruten polymerisasjonen av olefinen i oppløsning eller suspensjon lar fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen seg spesielt gunstig utføre i gassfase, f.eks. i hvirvelsjiktlagring eller i andre reaktorer.

Polymerisasjonen kan gjennomføres ved temperaturer fra 20 til 150°C og ved normalt trykk og trykk inntil 50 atmosfærer kontinuerlig eller diskontinuerlig. Ved utførelsen av den diskontinuerlige polymerisasjon i oppløsning eller suspensjon er det hensiktsmessig å forelegg de aluminiumholdige blandingskatalysatorkomponenter og deretter å tilsette de klor- og titanholdige blandingskatalysatorkomponenter. Ifølge oppfinnelsen underkastes etter polymerisasjonens avslutning polymerisatet bare slike behandlinger under ytterliggående utelukkelse av luft, hvor det er gitt at den samlede mengde av anvendt klor- og titanholdige blandingskatalysatorkomponenter resp. deres omsetningsprodukter såvel som de aluminiumholdige blandingskatalysatorkomponenter helt eller delvis forblir i polymerisatet. Ved gassfasepolymerisasjon uttas bare polymerisatet fra reaksjonsmediet. Ved polymerisasjoner i oppløsning eller i suspensjon avdrives oppløsningsmidlet. En annen fremgangsmåte består i at ved suspensjonsfremgangsmåten adskilles polymerisatet ved filtrering, dekantering eller sentrifugering, og tørkes deretter fortrinnsvis i nitrogenstrøm. Etter denne fremgangsmåte forblir bare en del av de anvendte aluminiumholdige blandingskatalysatorkomponenter, som er oppløselige i det anvendte oppløsningsmiddel, i polymerisatet. Den etterfølgende forarbeidelse etter kjente formgivningsfremgangsmåter kan fortrinnsvis foregå under utelukkelse av luft.

De ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremstilte polyolefiner som polyetylen eller blandingspolymerisater av etylen med propylen, buten-1 osv. har meget høye molekylvekter, for det meste over 1 million.

De med disse polyolefiner fremstilte formlegemer etter kjent formgivningsfremgangsmåte utmerker seg ved en meget høy seighet. Således har f.eks. et polyetylen av en molekylvekt på over 1 million en så ekstremt høy seighet at det kan anvendes til fremstilling av høy-påkjente formlegemer i tekstilindustrien, videre for fremstilling av formlegemer som utsettes for en høy støtpåkjening ved lave temperaturer, f.eks. i kuldeteknikken, ved temperaturer inntil -200°C, og videre til

123447

fremstilling av korrosjonsbestandige apparatdeler.

Eksempel 1.

I en omhyggelig rensset rørautoklav mettes 500 ml absolutt heksan (summen av de med aluminiumtrietyl resp. titantriklorid reagerende forurensninger av heksaner ligger under 20 deler pr. million) ved 50°C med en etylen (mindre enn 20 deler pr. million forurensninger som reagerer med aluminiumtrietyl resp. titantriklorid). Etter tilsetning av 0,14 ml aluminiumtrietyl (1 mmol) såvel som 1 ml av en 0,01 molar heksanisk titantriklorid-suspensjon, fremstilt ifølge tysk utlegningsskrift nr. 1.109.894 ved reduksjon av $TiCl_4$ med aluminiumetyl-sesquiklorid ved 0°C, etterfølgende termisk behandling ved 100°C og utvasking av det faste reaksjonsprodukt med heksan, innføres etylen ved 85°C og 6 ato i 5 timer. Det dannede polymerisat frafiltreres og tørkes. Utbyttet utgjør 150 g med en volumvekt på 350 g/liter og en viskositet på $\eta_{spes/C} = 100$ (målt i 0,1%-ig dekanhydronaftalinoppløsning ved 135°C). Titaninnholdet ligger under 5 deler pr. million, klorinnholdet utgjør 10 deler pr. million. En korrosjonsvirkning ved forarbeidelse av dette polymerisat kan praktisk talt ikke fastslås.

Ligger heksanets forurensninger høyere enn angitt, så inntreter det ingen resp. bare en kortvarig polymerisasjon.

Eksempel 2.

I en ren røreautoklav mettes 500 ml absolutt heptan ved 50°C med ren etylen (forurensningslimit som i eksempel 1). Etter tilsetning av 0,28 ml (2 mmol) aluminiumtrietyl såvel som av 0,5 ml av en 0,01 molar heksanisk titantrikloridsuspensjon (sml. eksempel 1) innføres rent etylen ved 85°C og 6 ato i 5 timer. Etter filtrering og tørking foreligger 125 g polymerisat ($\eta_{spes/C} = 100$).

Eksempel 3.

I en nitrogenspylt 2 liters rørekolbe blandes 1 liter av en rensset dieseloljefraksjon (kokeområde 120-160°C) ved 20°C med 0,7 ml aluminiumtrietyl (= 5 mmol) og mettes ved innføring av etylen og propylen i molforholdet 1:5. Etter tilsetning av 0,04 mmol av en titantrikloridsuspensjon omrøres blandingen i 5 minutter ved 20°C uten monomertilførsel. Man oppvarmer til 70°C og innfører etylen under omrøring i 5 timer ved denne temperatur i den mengde at det over en avgassinnretning unnviker 20 liter-time. Etter filtrering og tørkning fåes 133 g polymerisat av volumvekt 90 g/liter og en viskositet $\eta_{spes/C} = 37$ (målt i 0,1% dekahydronaftalin ved 135°C).

Eksempel 4.

I en 150 liters rørekjele spyles 100 liter ren heksan med

123447

0,5 m³/time nitrogen i 30 minutter. Deretter mettes med etylen. Det foregår tilsetning av 10,1 ml aluminiumtriisobutyl (= 50 mmol) såvel som av 1 mmol titantriklorid (fremstilt som i eksempel 1). Man oppvarmer til 85°C polymerisasjonstemperatur og innfører etylen i den mengde at det hersker et trykk på 7 ato i polymerisasjonskaret. Etter 6,5 timer avbrytes polymerisasjonen, etter filtrering og tørking foreligger 40 kg høymolekylært polyetylen. Materialets askeinnhold ligger under 100 deler pr. million.

P a t e n t k r a v :

Frengangsmåte til polymerisering av etylen eller blandinger av etylen med høyere α -olefiner inntil 8 C-atomer, fortrinnsvis propylen, buten-1 eller deres blandinger, under anvendelse av Ziegler-blandingskatalysatorer som inneholder klor, titan og aluminium, i oppløsning, suspensjon eller gassfase ved normaltrykk eller trykk inntil 50 atmosfærer og ved temperaturer på 20 - 150°C, k a r a k t e r i s e r t ved at

a) som titan- og klorholdige blandingskatalysatorkomponenter anvendes titantriklorid, som ble fremstilt på organisk måte, idet konsentrasjonen er mindre enn 0,05, fortrinnsvis 0,01 - 0,001 millimol pr. liter oppløsningsmiddel resp. dispergeringsmiddel ved polymerisasjon i oppløsning eller suspensjon resp. mindre enn 0,1 millimol, fortrinnsvis

0,05 - 0,0005 millimol pr. kg polymerisat ved polymerisasjon i gassfase,

b) at molforholdet mellom de aluminiumholdige katalysatorkomponenter og de titanholdige katalysatorkomponenter er større enn 10 : 1, fortrinnsvis 20 : 1 til 1000 : 1, og

c) at det for polymerisasjonen anvendte dispergeringsmiddel resp. oppløsningsmiddel og den monomere olefin inneholder mindre enn 20 deler pr. million av forurensninger som reagerer med blandingskatalysatorkomponentene.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 888.027

U.S. patent nr. 3.079.371, 3.091.607

Østerriksk patent nr. 197080