



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **Nr. 158024**

(51) Int. Cl.⁴ C 08 F 10/06

(21) Patentsøknad nr. 813052
(22) Inngivelsesdag 08.09.81
(24) Løpedag 08.09.81
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 18.05.82
(44) Utlegningsdag 21.03.88

(71)(73) Søker/Patenthaver EL PASO POLYOLEFINS COMPANY,
West 115 Century Road,
Paramus, NJ 07652,
USA.

(72) Oppfinner BIRENDRA KUMAR PATNAIK, Parsippany,
NJ, USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Lars Brevig,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 14.11.80, US, nr.206810.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE VED FREMSTILLING AV PROPYLENPOLYMER.**

(57) Sammendrag

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for fremstilling av propylenpolymerer med bedret smeltestrømsegenskaper. Nevnte polymerer fremstilles i en væskedam-propylenpolymeriseringsprosess som utføres i nærvær av en magnesiumhalogenid-båret titanhalogenid-aluminiumtrialkylkatalysatorsystem. Før den magnesiumhalogenid-bårede titanhalogenidkatalysatorkomponenten føres inn i polymeriseringsreaktoren blir den blandet med en aromatisk karboksylsyreester-elektronondonor, hvorefter blandingen føres inn i polymeriseringssonen mindre enn 5 døgn etter at blandingen ble utført.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off. skrift nr. 2643143.

Foreliggende oppfinnelse angår fremgangsmåte ved fremstilling av propylenpolymer for forbedring av smelteflyten til polymerer ved redusert hydrogenkonsentrasjon.

5 Det har nylig vært utviklet katalysatorer som er langt mer aktive enn vanlige katalysatorer bestående av titanhalogenid-organoaluminiumsystemer uten underlag, i polymerisering av α -olefiner. Disse nye katalysatorer består av en titanhalogenidkatalysatorkomponent plassert på
10 magnesiumhalogenid og en alkylaluminiumforbindelse som kan være til stede som et kompleks med en elektrondonorforbindelse. Slike katalysatorkomponenter er bl.a. beskrevet i følgende US patenter nr. 3.830.787; 3.953.414; 4.051.313; 4.115.319; og 4.149.990.

15 Man oppnår ekstremt høye produktiviteter ved hjelp av disse nye katalysatorer, ettersom man får fremstilt polymerer som inneholder så små mengder av gjenværende katalysator at man helt kan sløyfe det vanlige avaskingstrinn.
20 Katalysatorene virker meget godt under homopolymerisering av propylen og ved en kopolymerisering av en blanding av propylen og andre α -olefiner såsom etylen, spesielt når polymeriseringsreaksjonen utføres i et flytende fortynningsmiddel, f.eks. flytende propylenmonomer ("væskedam"-
25 polymerisering).

Ved å bruke disse nye magnesiumhalogenidkatalysatorer som er plassert på et underlag, så kan smelteflyteegenskapene for de ønskede propylenpolymerer reguleres ved å utføre polymeriseringen i nærvær av hydrogen. Hvis man imidlertid
30 sammenligner disse nye katalysatorer med de vanlige kjente titanhalogenidkatalysatorer som ikke er plassert på et underlag, så er det nødvendig med betydelig større mengder hydrogen (dvs. ca. 2-3 ganger mer) for å oppnå produkter med den samme
35 smelteflyt. Dette betyr igjen at man senker den midlere molekylvekt på polymerproduktet, noe som skaper mange av de fysikalske egenskaper man ønsker i polymeren, såsom strekkfasthet, slagstyrke, etc.

158024

2

Det er følgelig en prinsipiell hensikt ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av propylenpolymerer med forbedrede smelteflyt-egenskaper uten at man skader polymerens kvalitet.

5

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte ved fremstilling av propylenpolymer for forbedring av smelteflyten til polymeren ved redusert hydrogenkonsentrasjon, hvor propylen polymeriseres i nærvær av hydrogen som polymersmelteflyt-modifiserende middel i polymerisasjonssone ved et trykk som er tilstrekkelig til å holde propylenet i væskefase og ved temperaturer mellom 46 og 74°C i nærvær av en katalysatorsammensetning inneholdende komponentene:

15

(a) en aluminiumtrialkylforbindelse som i det minste delvis er kompleksdannet med en aromatisk karboksylsyreester-elektrondonor; og

20

(b) et fast kompleks av et titantri- eller tetrahalogenid med en aromatisk karboksylsyreester-elektrondonor båret på magnesiumhalogenid,

25

hvor komponentene (a) og (b) tilveiebringes i et molarforhold for Al/Ti mellom 10 og 400, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at man før dens innføring i polymerisasjonssonen blander den komplekse komponent (b) med en aromatisk karboksylsyreester-elektrondonor i et molforhold for karboksylsyreester til titan fra 2:1 til 30:1, og innfører nevnte blanding direkte i reaksjonssonen ikke senere enn 5 døgn fra det tidspunkt blandingen ble utført.

30

Fortrinnsvis bør eldingstiden for blandingen ligge mellom 0 og 2 døgn, og korte tidsrom er mest foretrukket.

35

Man har tidligere funnet at en økning i mengden av elektrondonorkomponenten til polymeriseringssystemet ved ellers konstante driftsbetingelser (noe som tilsvarer en senkning av

molforholdet mellom aluminium og elektrondonoren), gir en tilsvarende senking av smelteflyteegenskapene i polymerproduktet. Det var derfor fullstendig uventet å finne at når titanhalogenidkatalysatorkomponenten ble forbehandlet med en del av den totale elektrondonor som skal brukes i fremgangsmåten, så ble smelteflyteegenskapene betydelig forbedret, og i motsetning til de resultater man oppnådde uten forbehandling, så ga en senkning av molforholdet mellom aluminium og elektrondonor en fordelaktig økning av smeltestrømmen. Man fant også at den vektmidlere molekylvekt på produktet fra foreliggende fremgangsmåte var betydelig høyere, noe som igjen vil resultere i bedre fysikalske egenskaper hos polymeren.

Foreliggende fremgangsmåte kan utføres porsjonsvis, halvkontinuerlig eller kontinuerlig. Polymeren fremstilles i en reaktor hvor man anvender flytende propylen som fortynningsmiddel og en katalysator for polymerisering, og hvor sistnevnte føres frem til et innhold av faste polymerstoffer fra 5-60%, fortrinnsvis 10-40%. Propylenet virker både som væskefortynningsmiddel, så vel som utgangsmateriale for reaksjonen, bortsett fra at små mengder av inerte hydrokarboner, f.eks. heksan, mineralolje, petrolatum, etc., kan brukes for å føre katalysatorkomponentene inn i reaksjons-sonen.

En eller flere andre α -olefiner med fra 2-10 karbonatomer kan brukes i blanding med propylenet ved fremstilling av polymeren. Slike andre α -olefiner innbefatter etylen, buten-1, isobuten-1, penten-1, heksen-1 og høyere α -olefiner, så vel som forgrenede α -olefiner såsom 2-metylbuten-1, 4-metylpenten-1, etc. Vanligvis holdes konsentrasjonen i den totale monomertilførselen av disse komonomerer på mellom 0,1 og 20 mol-%.

De temperaturer man kan bruke ved fremstilling av polymeren er de som er velkjente i industrien, f.eks. 10-121°C, fortrinnsvis 46-47°C, og mest foretrukket fra 52-68°C. De trykk

som brukes under reaksjonen, kan være opptil 35 kp/cm² manometertrykk eller enda høyere.

5 Den katalysator som brukes i foreliggende fremgangsmåte, er en to-komponents sammensetning som kan være enhver av de ny-utviklede, høyaktive magnesiumhalogenidkatalysatorkomponenter som er anbragt på en bærer, og organoaluminium-kokatalysatorkomponenter, f.eks. slik det er beskrevet i US patentene nr. 3.830.787; 3.953.414; 4.015.313; 4.115.319; og 4.149.990 som inngår som referanser. Komponentene føres separat inn 10 i polymeriseringsreaktoren. Komponent A i katalysatorsammensetningen er fordelaktig valgt fra gruppen bestående av trialkylaluminium med 1-8 karbonatomer i alkylgruppen, såsom trietylaluminium, trimetylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-isobutylaluminium, tri-isoheksylaluminium, 15 tri-n-oktylaluminium og tri-isooktylaluminium.

Nevnte trialkylaluminium er i det minste kompleksdannet med en elektrondonor før den føres inn i polymeriseringsreaktoren. 20 Man oppnår de beste resultater når man som elektrondonorer bruker estere av aromatiske syrer.

Noen typiske eksempler på slike forbindelser er metyl- og etylbenzoat, metyl- og etyl-p-metoksybenzoat, etyl-o-klorbenzoat, etylnaftenat, metyl-p-toluat, etylanisat og lignende. 25 Molforholdet aluminiumalkyl til elektrondonor varierer fra 1 til 100, fortrinnsvis mellom 2 og 5. Oppløsninger av elektrondonoren og trialkylforbindelsen i et hydrokarbon såsom heksan eller heptan blir fortrinnsvis forreagert i et i et visst tidsrom, vanligvis mindre enn 1 time, før man 30 fører blandingen inn i polymeriseringsreaksjonssonen.

Den andre komponenten i katalysatorsammensetningen er et kompleks av et titantri- eller tetrahalogenid med en 35 elektrondonorforbindelse båret på magnesiumdihalogenid. Halogenet i de respektive halogenider kan være klor, brom eller iod, og det foretrukne halogen er klor. Elektrondonoren kan egnet velges fra estere av aromatiske karboksyl-

syre, såsom benzosyre, p-metoksybenzosyre og p-toluensyre, da spesielt alkylesterene av nevnte syre. Magnesium til elektrondonormolforholdet er lik eller høyere enn 1, fortrinnsvis mellom 2 og 10. Vanligvis er titaninnholdet, uttrykt som rent titanmetall, mellom 0,1 og 20 vekt-% på den bærede katalysatorkomponenten, og fortrinnsvis mellom 1 og 3 vekt-%.

Fremstilling av slike bærede katalysatorkomponenter er tidligere beskrevet, og de er kommersielt tilgjengelige.

Forbehandlingstrinnet ifølge foreliggende oppfinnelse blir fortrinnsvis utført ved at man blander en suspensjon av den magnesiumhalogenidplasserte titanhalogenidkomponenten i en tung mineralolje, f.eks. paraffinolje eller petrolatum, med en oppløsning av elektrondonoren i et normalt flytende hydrokarbon som er inert under polymeriseringen. Eksempler på slike hydrokarboner er heksan, heptan, paraffinolje, etc. Molforholdet mellom elektrondonor og titan bør holdes i området fra 2:1 til 30:1, fortrinnsvis mellom 2:1 til 10:1, for å få minimal nedsetning av produksjonshastigheten.

Den resulterende suspensjon bør fortrinnsvis ha et innhold av faste stoffer fra 4 til 65 vekt-% for å sikre en problemfri tilførsel, f.eks. ved hjelp av en pumpe, til reaktoren. Tidsrommet fra blanding til tilførsel til polymeriseringsreaksjonen bør holdes så lav som praktisk mulig. Eldingstiden er ikke mer enn ca. 5 døgn, fortrinnsvis 2 døgn eller mindre for å få så liten reduksjon som mulig av produksjonshastigheten for katalysatorsammensetningen.

Katalysatorkomponentene, dvs. organoaluminiumkomponenten (a) og den forbehandlede titanhalogenidkomponenten (b) føres til reaksjonssonen i slike mengder at molforholdet Al/Ti holdes på mellom 10 og 400. Vektforholdet mellom tilført monomer og titanmetall ligger vanligvis i området fra 500.000 til 1.500.000.

Hydrogen blir også fordelaktig tilsatt polymeriserings-
sonen for å øke smeltestrøm. Vanligvis holdes hydrogen-
konsentrasjonen i monomeren mellom 0,1 og 1,0 mol-%,
fortrinnsvis under ca. 0,75.

5

Ved kommersiell gjennomføring av foreliggende fremgangs-
måte er det fordelaktig at den utføres kontinuerlig,
dvs. at monomer og katalysatorkomponenter kontinuerlig til-
føres reaksjonen samtidig som en suspensjon av polymer-
10 produktet i flytende propylen tas ut kontinuerlig eller
"pseudo"-kontinuerlig. Denne suspensjonen skilles der-
etter i et polymerprodukt og uomsatt monomer som deretter
returneres til reaksjonssystemet. Alternativt kan ut-
vunnet polymer som enda inneholder aktiv katalysator, ytter-
15 ligere reageres i en etterfølgende polymeriseringssone med
tilsetning av ytterligere monomer for derved å få fremstilt
et blokk-kopolymerprodukt.

20

P.g.a. at katalysatoren vanligvis har meget høy produktivitet
angitt som kg polymer fremstilt pr. kg titanmetall, så er
det intet behov for å fjerne katalysatorrester fra polymeren
i et avaskingstrinn, noe som er tilfelle med vanlige
katalysatorer.

25

Forskjellige additiver kan, hvis det er ønskelig, tilsettes
polypropylenharpiksen, såsom fibrer, fyllstoffer, anti-
oksydasjonsmidler, metalldeaktiveringsmidler, varme- og
lysstabilisatorer, fargestoffer, pigmenter, smøremidler o.l.

30

De foreliggende polymerer kan med fordel brukes ved frem-
stilling av fibrer, tråder og filmer ved utdrivning, av-
stivede artikler ved injeksjonsstøping og for fremstilling
av flasker med en såkalt blåsestøpingsteknikk.

35

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksemplene 1 til 8

Hvert av eksperimentene ble utført ved å bruke den følgende fremgangsmåte.

5

10

15

20

25

30

35

Tabell I

Eksempel	Ti/MPT i katalysator- suspensjon (mol)	Eldings- tid (døgn)	Endelig forhold TEAL/MPT (mol)	Produkti- vit kg/g Ti	II ¹ %	MF g/10 min.	M x 10 ⁻³ W
1 (kontroll)	1/0	0	3,0	371	92,6	5,4	303
2 (kontroll)	1/0	0	2,5	343	94,0	3,8	-
3	1/2	0	2,94	341	91,6	10,8	266
4	1/2	4	2,94	329	89,7	-	-
5	1/5	5	2,86	253	91,7	7,0	-
6	1/10	0	2,73	247	91,6	11,2	257
7	1/10	1	2,73	259	91,6	12,5	-
8	1/30	1	2,31	135	90,9	15,2	254

¹ Isotaktisitetsindeks

En 1 liters magnetisk rørt autoklav med varmekappe som ble holdt på 25°C under propylen tilført en forblandet (7 minutters kontakttid) heptanoppløsning av 2,0 mmol trietylaluminium (TEAL) og 0,67 mmol metyl-p-toluat (MPT) fulgt av 20 mg av en magnesiumklorid-bådet titankloridkatalysator. Titankatalysatoren var en kommersielt tilgjengelig katalysator ("FT-1") inneholdende ca. 1,5 vekt-% titan, 20,3 vekt-% magnesium, 60,0 vekt-% klor og 9,6 vekt-% flyktig hydrokarbon. Etylbenzoat var blitt brukt under fremstilling av den plasserte titankloridkatalysatorkomponenten. Katalysatoren ble innført i en suspensjon i mineralolje og var enten ubehandlet eller behandlet med MPT som beskrevet nedenfor. Autoklaven ble satt under trykk på 1,8 kg/cm² med hydrogen, og 600 ml propylen ble tilsatt reaktoren og innholdet oppvarmet til 65°C. Etter 1 times polymerisering ble produktet tatt ut og undersøkt. Resultatet er angitt i tabell I.

Den fremgangsmåte man brukte for å behandle katalysatoren med MPT, innbefattet at man tilsatte en heptanoppløsning av MPT (60 g/l) til en mineraloljesuspensjon (Primol 355) av katalysator (40 g/l) ved 22°C inntil man fikk det ønskede molforhold mellom Ti og MPT, hvorefter den resulterende suspensjonen ble eldet i det tidsrom som er angitt i tabell I.

Når man i den ubehandlede titankloridkatalysatoren senket TEAL/MPT-molforholdet fra 3,0 til 2,5, så ga dette som vist i tabell I et fall i smeltestrømhastigheten fra 5,4 til 3,8. Hvis man imidlertid forbeholdt titankloridkatalysatorforbindelsen med MPT, noe som senket molforholdet mellom TEAL og totalt MPT, så fikk man uventet en tilsvarende økning i samme egenskap.

Skjønt man ved en forbehandling ifølge foreliggende oppfinnelse får en viss senkning av den vektmidlere molekylvekt, så er denne senkning langt mindre enn det man ville oppnå ved å bruke hydrogen alene for å fremstille det samme

158024

10

5 materialet. Således vil f.eks. et produkt med en smelte-
strøm på 15 oppnådd ved å bruke hydrogen som eneste
modifiserende forbindelse, ha en vektmidlere molekylvekt
på bare 234, sammenlignet med verdien på 254 for produktet
fra eksempel 8.

Eksemlene 9 og 10

10 Disse eksempler viser fordeler ifølge foreliggende opp-
finnelse ved fremstilling av kopolymerer av propylen med
andre α -olefiner. Fremstillingsbetingelsene var generelt
de samme som angitt i de foregående eksempler, bortsett
fra at etylen ved trykk på $1,8 \text{ kg/cm}^2$ også ble tilsatt
15 samtidig som propylentilsetningen, polymeriserings-
temperaturen var 55°C , og den MPT-behandlede katalysator
fra eksempel 10 var ikke eldet. Resultatene er vist i
tabell II.

20 De samme forbedringer man fikk med hensyn til smelte-
strømningsegenskapene ved å forbehandle den magnesium-
klorid-bårede titankloridkatalysatorkomponenten ifølge
foreliggende oppfinnelse, oppnådde man også med andre ko-
polymerer, f.eks. kopolymerer av propylen og buten-1 og
25 terpolymerer av propylen, etylen og buten-1.

30

35

Tabell II

Eksempel nr.	Ti/MPT i katalysator- suspensjon (mol)	$\bar{C}_2$ kg/cm ²	H ₂ kg/cm ²	produk- tivitet kg/g Ti	II %	Etylen (vilkårlig) vekt-%	MF g/10 min.
9 (kontroll)	1/0	1,8	6,8	393	86,1	2,3	3,3
10	1/5	1,8	1,8	405	80,5	3,3	8,9

11

158024

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av propylen-
polymer for forbedring av smelteflyten til polymeren
5 ved redusert hydrogenkonsentrasjon, hvor propylen
polymeriseres i nærvær av hydrogen som polymersmelteflyt-
modifiserende middel i en polymerisasjonssone ved et trykk
som er tilstrekkelig til å holde propylenet i væskefase og
ved temperaturer mellom 46 og 74°C i nærvær av en
10 katalysatorsammensetning inneholdende komponentene:
- (a) en aluminiumtrialkylforbindelse som i det minste
delvis er kompleksdannet med en aromatisk karboksylsyreester-
elektrondonor, og
15
- (b) et fast kompleks av et titantri- eller tetra-
halogenid med en aromatisk karboksylsyreester-elektron-
donor båret på magnesiumhalogenid,
- 20 hvor komponentene (a) og (b) tilveiebringes i et molarforhold
for Al/Ti mellom 10 og 400, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at man før dens innføring i poly-
merisasjonssonen blander den komplekse komponent (b) med
en aromatisk karboksylsyreester-elektrondonor i et molforhold
25 for karboksylsyreester til titan fra 2:1 til 30:1,
og innfører nevnte blanding direkte i reaksjonssonen ikke
senere enn ca. 5 døgn fra det tidspunkt blandingen ble ut-
ført.
- 30 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at nevnte molforhold mellom nevnte aroma-
tiske karboksylsyreester og titan er mellom 2:1 og 10:1.
- 35 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at blandingen utføres ved at man kontakter
en suspensjon av komponent (b) i en tung mineralolje med en
oppløsning av elektrondonoren i en inert flytende hydrokarbon

slik at det fremstilles en blanding med et innhold av faste stoffer fra 4 til 65 vekt-%.

- 5 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at elektrondonoren som brukes ved frem-
stilling av blandingen, er metyl-p-toluat.
- 10 5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at polymeriseringstemperaturen ligger
mellom 52 og 68°C.
- 15 6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at aluminiumtrialkylet i komponent (a)
er et som inneholder fra 1 til 8 karbonatomer i alkylgruppene.
- 20 7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det molare forhold mellom trial kyl-
aluminium og elektrondonor i komponent (a) varierer mellom
1 og 100.
- 25 8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det molare forhold ligger mellom
2 og 5.
- 30 9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at nevnte titantri- eller -tetrahalogenid
er titantriklorid eller titantetraklorid.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at nevnte magnesiumdihalogenid er
magnesiumdiklorid.