



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **179521**

(13) B

(51) Int Cl<sup>6</sup> C 08 F 210/02, 4/69

Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	913947	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	08.10.91	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	08.10.91	(30) Prioritet	09.10.90, US, 594600
(41) Alm. tilgj.	10.04.92		
(44) Utlegningsdato	15.07.96		
(71) Søker	Phillips Petroleum Co, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74004, US		
(72) Oppfinner	Elizabeth Ann Benham, Bartlesville, OK, US Max Paul McDaniel, Bartlesville, OK, US		
(74) Fullmektig	Onsagers Patentkontor AS, 0103 OSLO		

---

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte til fremstilling av en etylenkopolymer og katalysatorblanding til utførelse av fremgangsmåten**

(56) **Anførte publikasjoner** US 4285834

(57) **Sammendrag** En katalysatorblanding er beskrevet som inneholder (1) en partikkelformet kromholdig katalysator som omfatter uorganisk oksid og krom, og (2) en spesiell type partikkelformet titanholdig katalysator. Bruken av denne katalysatorblanding for fremstilling av nye alkenpolymerer er også beskrevet.

Oppfinnelsen angår fremgangsmåte til fremstilling av en etylenkopolymer, fortrinnsvis en etylen/1-heksen-kopolymer, ved bruk av minst to uavhengige partikkelformede katalysatorer, og en organometallkokatalysator, og katalysatorblanding til utførelse av fremgangsmåten.

Forskjellige teknikker er blitt anvendt tidligere for polymerisasjon av polymerer og kopolymerer av alkener. En av fremgangsmåtene har innbefattet å anvende katalysatorer som er basert på overgangsmetallforbindelser såsom titan. En annen fremgangsmåte har innbefattet anvendelsen av katalysatorer som inneholder krom. Som en generell regel produserer disse to typer katalysatorer polyalkener som har litt forskjellige fysiske egenskaper. For noen anvendelser er det ønskelig å ha polyalkener som har en blanding av de egenskaper som produseres ved titan- og kromkatalysatoren. Et eksempel på slike polyalkenblandinger omfatter de som er blitt angitt å ha bimodale molekylvektfordelinger. Visse teknikker for fremstilling av slike bimodale polymerer har innbefattet bruken av flerreaktorarrangementer, noen ganger kretsløp, noen ganger omrørte tanker, hvor forskjellige polymerisasjonsbetingelser såsom temperatur, hydrogen eller komonomer anvendes i de forskjellige reaksjonszoner. Slike flerreaktorarrangementer, skjønt de gir allsidighet med hensyn til harpiksegenskaper, kan være mindre effektive enn det som er ønskelig. Styringen av flerreaktorarrangementene er vanskelig, og reaktorstørrelsen for én harpiks kan av nødvendighet være feildimensjonert for en annen. En annen teknikk som er blitt anvendt til fremstilling av bimodale polyalkenblandinger, omfatter ganske enkelt å blande polyalkenharpiksene som har forskjellige egenskaper, f.eks. i en ekstruder for oppnåelse av en rimelig homogen blanding.

Videre er der blitt gjort visse forsøk på å kombinere titan og krom på en enkelt katalysator. Eksempler på slike katalysator-systemer er angitt i US-PS 3 622 521 og US-PS 4 041 224.

Dessuten angir US-PS 4 285 834 å utføre polymerisasjonen av alkener ved bruk av en blanding av to uavhengige, bårrede

katalysatorer, av hvilke en inneholder titan eller vanadium, og den annen inneholder krom. Skjønt bruken av disse katalysatorblandinger produserer noen interessante polymerer, er der fortsatt rom for forbedring. De forbedrede egenskaper av de fleste bimodale polymerer såsom de som fremstilles ved blanding, er et resultat ikke bare av de vide egenskaper av den bimodale molekylvektfordeling. Snarere antas det at for oppnåelse av polymerer som har den mest ønskelige kombinasjon av egenskaper for mange anvendelser, er det ønskelig å oppnå en polymer hvor forgreningen er konsentrert hovedsakelig i det parti som har høy molekylvekt i molekylvektfordelingen.

En hensikt med oppfinnelsen er å skaffe nye katalysatorblandinger.

En annen hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte til polymerisasjon av alkener for fremstilling av polymerer som har en vid molekylvektfordeling med forgreningen konsentrert i det parti med høy molekylvekt i molekylvektfordelingen.

Nok en hensikt med oppfinnelsen er skaffe et blandet katalysatorsystem som kan anvendes effektivt i partikkelformpolymerisasjon av alkener.

Andre sider, formål og fordeler ved oppfinnelsen vil fremgå for fagfolk ved gjennomgåelse av beskrivelsen.

I henhold til oppfinnelsen er der skaffet en fremgangsmåte til fremstilling av en etylenkopolymer, fortrinnsvis en etylen/1-heksen-kopolymer, som omfatter å bringe etylen og minst én komonomer valgt fra alfa-alkener inneholdende 3-18 karbonatomer i berøring i et flytende fortynningsmiddel under partikkelformpolymerisasjonsbetingelser i nærvær av en katalysatorblanding omfattende (1) en partikkelformet kromholdig katalysator, (2) en partikkelformet titanholdig katalysator, og en organometallkokatalysator,

hvor det flytende fortynningsmiddelet som anvendes ikke inneholder mer enn 20 ppm av kokatalysatoren,

hvor polymerisasjonen utføres ved en temperatur i området 60-100°C,

hvor den partikkelformede titanholdige katalysatoren (2) oppnås ved omsetning av et titanalkoksid med et magnesiumdihalogenid i en væske for oppnåelse av en oppløsning, den nevnte oppløsning bringes i berøring med et hydrokarbylaluminiumhalogenid for fremstilling av et bunnfall, det nevnte bunnfall bringes i berøring med titantetraklorid og deretter med en hydrokarbylaluminiumforbindelse,

hvor under polymerisasjonsbetingelsene den kromholdige katalysator er mer effektiv med hensyn til å innlemme komonomer enn den titanholdige katalysator og produserer polymer med høyere molekylvekt enn den titanholdige katalysator.

Videre i henhold til oppfinnelsen er der skaffet en katalysatorblanding som er egnet til kopolymerisering av etylen. Katalysatorblandingen omfatter (1) en partikkelformet kromholdig katalysator fremstilt ved at et silika med lav porøsitet impregneres med krom, aktivering ved berøring med oksygen ved en temperatur i området 426-649°C, og deretter at den aktiverte katalysator bringes i berøring med karbonmonoksid ved en temperatur i området 260-482°C, (2) en partikkelformet titanholdig katalysator som er fremstilt ved omsetning av et titanalkoksid med et magnesiumdihalogenid i en egnet væske for oppnåelse av en oppløsning, og en organometallkokatalysator, oppløsningen bringes i berøring med et hydrokarbylaluminiumhalogenid for fremstilling av et bunnfall, og bunnfallet bringes i berøring først med titantetraklorid og deretter med en hydrokarbylaluminiumforbindelse.

I en særlig foretrukket utførelsesform blir den kromholdige katalysator og den titanholdige katalysator matet hver for seg til polymerisasjonsjonen, og forholdet mellom den ene kataly-

sator og den annen anvendes til å regulere smelteindeksen, tettheten og/eller molekylvektfordelingen av polymeren.

#### Den kromholdige katalysator

Der eksisterer en rekke patenter som beskriver forskjellige kromholdige katalysatorer. Noen eksempler innbefatter US-PS 3 887 494, 3 900 457, 4 053 436, 4 101 722, 4 150 208, 4 151 122, 4 294 724, 4 392 990, 4 405 501, 4 041 224, 3 622 521, 3 798 202 og 2 846 425.

Den spesielle kromkatalysator som anvendes, kan lett velges av en fagmann etter å ha lest den foreliggende beskrivelse. Fortrinnsvis blir der valgt en kromkatalysator som ikke blir nevneverdig påvirket av hydrogen eller av de små mengder kokatalysator som anvendes sammen med den titanholdige katalysator.

Videre bør kromkatalysatoren være en katalysator som er mer effektiv med hensyn til å innlemme komonomer enn den titanholdige katalysator er under de valgte polymerisasjonsbetingelser.

Mengden av krom i katalysatorene kan variere over et vidt område. En hvilken som helst egnet katalytisk mengde kan anvendes. Typisk vil den kromholdige katalysator inneholde 0,1-10 vektprosent krom, fortrinnsvis 0,1-5 vektprosent krom. Som en generell regel foretrekkes katalysatorer som inneholder ca. 1 vektprosent krom. Uttrykket vektprosent, slik det anvendes i dette avsnitt, henviser til vektprosent krom regnet på vekten av den kromholdige katalysator.

De for tiden foretrukne kromkatalysatorer er silikabårede katalysatorer med lavt porevolum fremstilt ved innlemmelse av krom på silika og aktivering i luft ved en temperatur i området 426-593°C. Fortrinnsvis blir den kromholdige silika deretter redusert med karbonmonoksid ved en temperatur i området 260-482°C. Katalysatorer med lavt porevolum som er egnet for en

slik aktiverings- og reduksjonsprosess omfatter katalysatorer som kan kjøpes fra W. R. Grace under handelsbetegnelse 969ID, 969MS, 968MS og 967. Generelt er det ønskelig å anvende en katalysator som har en porøsitet på ikke mer enn 1,5 ml/g, fortrinnsvis ikke mer enn 1,3 ml/g.

#### Titankatalysatoren

Den spesielle titanholdige katalysator som skal anvendes, kan lett bestemmes av fagfolk etter å ha lest den foreliggende beskrivelse.

En spesielt foretrukket titankatalysator som kan anvendes i oppfinnelsen, er en av den type som er angitt i en samtidig innlevert norsk patentsøknad nr. 91 3946. Denne titan-katalysator er funnet å være spesielt nyttig for partikkel-formpolymerisasjonen når det er ønskelig å utføre polymerisasjonen med lave nivåer av organometallkokatalysatorer.

En slik titankatalysator fremstilles ved at et titanalkoksid og et magnesiumdihalogenid bringes i berøring i en egnet væske for fremstilling av en oppløsning. Oppløsningen blir deretter bragt i berøring med et egnet hydrokarbylaluminiumhalogenid for oppnåelse av et faststoff. Faststoffet, etter at det eventuelt er blitt bragt i berøring med et alken for dannelselse av en prepolymer, bringes i berøring med titantetraklorid, og det resulterende faststoff blir deretter bragt i berøring med en hydrokarbylaluminiumforbindelse før innføringen av faststoffet i en polymerisasjonsbeholder.

Eksempler på titanalkoksidene innbefatter titantetraalkoksidene hvor alkylgruppene inneholder 1-10 karbonatomer hver. Noen spesielle eksempler omfatter titantetrametoksid, titandimetoksid, titantetraetoksid, titantetra-n-butoksid, titantetraheksyloksid, titantetradecyloksid og titancykloheksyloksid.

Magnesiumdihalogenidet er fortrinnsvis magnesiumklorid.

Titanalkoksidet og magnesiumdihalogenidet kan kombineres i en hvilken som helst egnet væske. Eksempler innbefatter stort sett vannfrie organiske væsker såsom n-pentan, n-heksan, n-heptan, metylcykloheksan, toluen, xylener og lignende.

Molforholdet mellom overgangsmetallforbindelsen og metallhalogenidet kan velges over et forholdsvis vidt område. Generelt ligger molforholdet i området fra 10:1 til 1:10, fortrinnsvis fra 3:1 til 0,5:2, men oftere ligger molforholdene i området fra 2:1 til 1:2.

Generelt er det ønskelig å varme væskeblandingen for oppnåelse av en oppløsning. I alminnelighet blir komponentene blandet ved en temperatur i området 15-150°C. Blandingen bør utføres ved atmosfæretrykk eller høyere trykk.

Den tid som er nødvendig for å blande de to komponenter er en hvilken som helst egnet tid som vil føre til en oppløsning. Generelt vil dette være en tid i området fra 5 min til 10 h. Etter blandingsoperasjonen kan den resulterende oppløsning filtreres for å fjerne eventuelt uoppløst materiale eller uvedkommende faststoff, om ønskelig.

Bunnfellingsmiddelet velges fra gruppen bestående av hydrokarbylaluminiumhalogenider. Fortrinnsvis blir hydrokarbylaluminiumhalogenidet valgt fra forbindelser med formelen  $R_mAlX_{3-m}$  hvor R er en hydrokarbylgruppe med 1-8 karbonatomer, X er et halogen og m er et tall i området 1-3. Noen spesielle eksempler på slike forbindelser omfatter etylaluminiumsesquiklorid, dietylaluminiumklorid og etylaluminiumdiklorid.

Mengden av bunnfellingsmiddel som anvendes kan velges over et forholdsvis vidt område avhengig av de spesielle aktiviteter som ønskes. Generelt ligger molforholdet mellom overgangsmetallet i den titanholdige komponent og bunnfellingsmiddelet i området fra 10:1 til 1:10 og mer generelt i området fra 2:1 til 1:3.

I spesielt foretrukne utførelsesformer inneholder katalysatoren en mengde av prepolymer som er tilstrekkelig til å forbedre partikkelstørrelsen av katalysatoren og til syvende og sist størrelsen av de polymerpartikler som fremstilles i en polymerisasjonsreaksjon.

En måte å danne prepolymer på omfatter å utføre bunnfelling i nærvær av et alifatisk mono-1-alken. En annen teknikk omfatter å bringe det bunnfelte faststoff i berøring med et alifatisk mono-1-alken under egnede betingelser for dannelse av en prepolymer, enten før eller etter behandlingen med titantetraklorid. Eksempler på alkener som kan benyttes for dannelse av prepolymer, omfatter etylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen, 1-hepten, 3-metyl-1-penten, 1-okten og lignende og blandinger av to eller flere derav. Vekten av prepolymer regnet på den samlede vekt av den endelige prepolymeriserte katalysator ligger generelt i området 1-50 vektprosent og fortrinnsvis 1-20 vektprosent og aller helst 5-10 vektprosent.

Det bunnfelte faststoff, enten med eller uten prepolymer, bringes i berøring med titantetraklorid. De relative forhold mellom titantetrakloridet og faststoffet kan variere over et vidt område, men som en generell regel bør vektforholdet mellom titantetrakloridet og det prepolymeriserte eller ikke-prepolymeriserte faststoff generelt ligge i området fra 10:1 til 1:10, mer generelt fra 7:1 til 1:4.

Fortrinnsvis, etter at det bunnfelte faststoff er bragt i berøring med  $\text{TiCl}_4$ , blir det vasket flere ganger med et hydrokarbon som tjener som et oppløsningsmiddel for  $\text{TiCl}_4$ .

Forbehandlingen av katalysatoren med hydrokarbylaluminiumforbindelsen før innføring av katalysatoren i polymerisasjonssonen blir fortrinnsvis utført i en stort sett inert væske, generelt et hydrokarbon.



Den hydrokarbylaluminiumforbindelse som bringes i berøring med den titanholdige faste katalysator, kan velges fra generelt hvilken som helst av de typer hydrokarbylaluminiumreduksjonsmidler som tidligere er blitt anvendt som kokatalysatorer sammen med slike titanholdige katalysatorer. De for tiden foretrukne organometalliske reduksjonsmidler velges fra forbindelser med formelen  $R_mAlZ_{3-m}$  hvor R er en hydrokarbylgruppe med 1-8 karbonatomer, Z er et halogen, hydrogen, eller hydrokarbylgruppe med 1-8 karbonatomer, og m er et tall i området 1-3. Eksempler innbefatter organoaluminiumforbindelser såsom trietylaluminium, trimetylaluminium, dietylaluminiumklorid, etylaluminiumdiklorid, etylaluminiumsesquiklorid, metylaluminiumsesquiklorid, triisopropylaluminium, dimetylaluminiumklorid, tridecylaluminium, trieikosylaluminium, tricykloheksylaluminium, trifenylaluminium, 2-metylpentyl-dietylaluminium, triisoprenylaluminium, metylaluminiumdibromid, etylaluminiumdijodid, isobutylaluminiumdiklorid, dodecylaluminiumdibromid, dimetylaluminiumbromid, diisopropylaluminiumklorid, metyl-n-propylaluminiumbromid, di-n-oktylaluminiumbromid, difenylaluminiumklorid, dicykloheksylaluminiumbromid, metylaluminiumsesquibromid, etylaluminiumsesquijodid og lignende og blandinger derav. De for tiden mest foretrukne organometalliske reduksjonsmidler velges fra trialkylaluminiumforbindelser, spesielt trietylaluminium. Fortrinnsvis er hver R en alkylgruppe med 1-4 karbonatomer.

Mengden av reduksjonsmiddel som anvendes i forbehandling av den titanholdige katalysator kan variere over et vidt område. Den optimale mengde som er nødvendig for den beste samlede forbedring i partikkelformpolymerisasjonen, kan bestemmes ved rutinemessige forsøk. Generelt kan der anvendes et overskudd av organometallisk reduksjonsmiddel, men i slike tilfeller er det ønskelig å underkaste det resulterende produkt en rekke vaskinger med et egnet oppløsningsmiddel, f.eks. et hydrokarbon, for å sikre at oppløselig organometallisk reduksjonsmiddel fjernes fra katalysatoren før innføringen av katalysatoren i polymerisasjonsprosessen. Helst blir det organometalliske reduksjonsmiddel anvendt i en mengde slik at molforholdet

mellom reduksjonsmiddelet og titan i katalysatoren ligger i området fra 0,01:1 til 10:1, helst 0,02:1 til 3:1. Igjen er det generelt ønskelig å underkaste den resulterende katalysator en vaskebehandling dersom katalysatoren inneholder en betydelig mengde oppløselig reduksjonsmiddel.

I alle katalysatorfremstillingstrinnene blir det fortrinnsvis anvendt betingelser for å bringe på et minimum nærværet av oksygen og vann. Berøringen kan utføres over et vidt område av temperaturbetingelser. Typisk vil berøringen mellom titanfaststoffet og hydrokarbylaluminiumforbindelsen utføres ved en temperatur i området 15-150°C, mer typisk 20-100°C. Etter berøringen blir moderluten generelt dekantert, og de resulterende faststoffer vasket flere ganger med et egnet flytende oppløsningmiddel såsom et hydrokarbon.

Den resulterende forbehandlede katalysator kan om ønskelig blandes med et partikkelformet fortynningsmiddel som f.eks. silika, silika/alumina, silika/titania, magnesiumdiklorid, magnesiumoksid, polyetylen, polypropylen og poly(fenylensulfid) før bruken av katalysatoren i en polymerisasjonsprosess. Vektforholdet mellom det partikkelformede fortynningsmiddel og katalysatoren kan varieres over et vidt område. Typisk ligger vektforholdet mellom det partikkelformede fortynningsmiddel og katalysatoren generelt i området fra 100:1 til 1:100, eller oftere i området fra 20:1 til 2:1. Bruken av et partikkelformet fortynningsmiddel er blitt funnet å være spesielt effektivt for å lette den regulerte tilførsel av katalysatoren til reaktoren.

Eksempler på titanholdige katalysatorer som kan forbehandles med en hydrokarbylaluminiumforbindelse for å gi en titanholdig katalysator som kan anvendes i kombinasjon med den kromholdige katalysator i henhold til den foreliggende oppfinnelse, innbefatter prepolymeriserte titankatalysatorer av den type som er angitt i US-PS 4 325 837.

### Katalysatorforhold

Forholdene mellom den partikkelformede titankatalysator og den partikkelformede kromkatalysator kan variere over et vidt område, avhengig av de spesielle egenskaper som ønskes. Som en generell regel ligger vektforholdet mellom titankatalysatoren og kromkatalysatoren i området fra 99:1 til 1:99, helst fra 80:20 til 20:80. Fortrinnsvis anvendes katalysatorene i slike mengder at hver er ansvarlig for 25-75 vektprosent av den polymer som fremstilles.

### Monomerer

Oppfinnelsen er ansett å være egnet for kopolymerisasjonen av etylen med et vidt område alkener, spesielt de alifatiske alfa-monoalkener og alfa-dialkener som har 3-18 karbonatomer. Noen eksempler på slike alfa-alkener omfatter propylen, 1-buten, butadien, penten, 3-metyl-1-buten, 4-metyl-1-penten, 1-heksen, 1-okten, 1-dodecen, 1-oktadecen, 1,7-oktadien og blandinger derav og lignende.

Mengden av alfa-alken-komonomer kan variere over et vidt område. Typisk ligger molforholdet mellom komonomeren og etylen i området fra 99:1 til 1:99, mer generelt fra 25:75 til 1:99.

Oppfinnelsen er spesielt nyttig for polymerisasjonen av etylen i kombinasjon med små mengder høyere alfa-alkener såsom 1-buten eller 1-heksen, generelt i mengder på mindre enn 20 vektprosent regnet på vekten av etylen.

### Polymerisasjonsbetingelser

Polymerisasjonsprosessen ifølge oppfinnelsen omfatter å utføre alkenpolymerisasjonen under partikkelformpolymerisasjonsbetingelser. Typisk krever dette anvendelse av polymerisasjonstemperaturer i området 60-110°C, helst 70-90°C. Reaksjonen kan utføres i en satsvis reaktor eller i en egnet kontinuerlig reaktor. Det foretrekkes generelt å utføre polymerisasjonen i

et langstrakt reaksjonsrør som bringes i berøring utvendig med et egnet kjølemedium for å opprettholde den ønskede polymerisasjonstemperatur. En foretrukket teknikk anvender kretsreaktor hvor reaksjonsblandingen og polymeren sirkuleres inne i en rørkrets. Den tid som anvendes for polymerisasjonen, vil variere avhengig av den spesielle katalysatorblanding som anvendes, temperaturen og den ønskede type polymer. Når polymerisasjonen utføres i en industriell målestokk, ligger oppholdstiden typisk i området 0,5-2 h.

Det er generelt ønskelig å utføre polymerisasjonen i fravær av fuktighet og oksygen. Som en generell regel blir polymerisasjonen utført i nærvær av et egnet flytende fortynningsmiddel. Eksempler på slike fortynningsmidler innbefatter isobutan, n-butan, n-heksan, isooktan, sykloheksan, metylsyklopentan, dimetylsykloheksan og lignende.

Polymerisasjonstrykkene ligger generelt i området 0,76-4,83 MPa eller høyere. Typisk vil de samlede Cr- og Ti-katalysatorkonsentrasjoner ligge i området 0,001-1 vektprosent regnet på den samlede vekt av polymerisasjonsreaksjonsblandingen.

For oppnåelse av polymerer med spesielt ønskelige fysiske egenskaper er det ønskelig å anvende hydrogen i løpet av polymerisasjonsperioden. Mengden av hydrogen som anvendes kan variere over et vidt område og avhengig av de spesielle resultater som ønskes. Typisk vil hydrogen anvendes i en mengde i området 0,5-5, helst 1,5-2,5 molprosent regnet på vekten av polymerisasjonsfortynningsmiddelet.

Som en generell regel er det fordelaktig å anvende det blandede katalysatorsystem i kombinasjon med en liten, men effektiv, aktiverende mengde organometallkokatalysator. En slik organometallkokatalysator er av den generelle type som er blitt brukt tidligere til aktivering av overgangsmetallholdige katalysatorsystemer såsom de som er basert på titan. Eksempler på slike kokatalysatorer innbefatter således organiske aluminiumforbindelser såsom trihydrokarbylaluminiumforbindelser.

Trietylaluminium er for tiden den foretrukne kokatalysator. Mengden av kokatalysator som anvendes kan variere over et vidt område, men generelt er det ønskelig å begrense dens bruk slik at det flytende polymerisasjonsfortynningsmiddel ikke inneholder mer enn 20 ppm av kokatalysatoren, helst mindre enn 10 ppm. Søkerne har observert at spesielt i partikkelform-polymerisasjon er de høyere nivåer av kokatalysator tilbøyelig til å deaktivere kromporsjonen i katalysatorblandingen.

En av fordelene med den partikkelformede titankatalysator som anvendes i den foreliggende oppfinnelse, er at den kan være virksom selv om nivået av kokatalysator såsom trialkylaluminium er meget lavt.

Polymeren utvinnes lett fra polymerisasjonsblandingen ved at ureagert monomer og flytende fortynningsmiddel drives av. Som en generell regel er ingen ytterligere fjerning av urenheter nødvendig. I noen tilfeller kan det imidlertid være ønskelig å tilsette en liten mengde katalysatordeaktiverende middel av de typer som det er vanlig å anvende for deaktivering av katalysator av titantypen.

En videre forståelse av oppfinnelsen og dens hensikter og fordeler vil fås ved gjennomgåelse av de følgende eksempler.

I de følgende eksempler ble den partikkelformede titankatalysator fremstilt ved omsetning av titantetraetoksid med magnesiumdiklorid for fremstilling av en oppløsning. Oppløsningen ble deretter bragt i berøring med et alkylaluminiumhalogenid for oppnåelse av et bunnfall. Etylenprepolymer ble avleiret på faststoffet og deretter ble faststoffet behandlet med titantetraklorid og deretter vasket med et hydrokarbon. En hydrokarbonoppløsning av det resulterende faststoff ble deretter bragt i berøring med trietylaluminium og vasket flere ganger med et hydrokarbon for fjerning av oppløselig trietylaluminium. For å ha en katalysator som ville gi god innmatning i det utstyr som skulle anvendes, ble titankatalysatoren blandet med kalsinert silika.

De kromkatalysatorer som ble anvendt i de følgende eksempler var 951-silika bårde kromkatalysatorer som ble aktivert i luft ved 538°C og deretter redusert med karbonmonoksid ved 371°C før bruk. Kromkatalysatorene inneholdt ca. 1 vektprosent krom regnet på den samlede vekt av katalysatoren.

De forsøk som er angitt i de følgende eksempler, ble utført ved bruk av en 87-liters kretsreaktor med en 15,2 cm rørdiameter. To slampotter (mud pots) for katalysator ble anvendt, hver med sin egen katalysator-mateinnretning for uavhengig regulering av den partikkelformede titankatalysator og den partikkelformede kromkatalysator.

#### Eksempel I

En rekke polymerisasjonsreaksjoner ble utført ved bruk av forskjellige nivåer av titan- og kromkatalysatorene for å bestemme virkningen av katalysatorblandingene ifølge oppfinnelsen. Polymerisasjonene ble utført ved 82°C, 1,5-2 molprosent hydrogen, 5-10 vektdeler pr. million (ppm) trietylaluminiumkokatalysator og 1-heksen ble brukt som en komonomer sammen med etylenet. Mengden av heksen som ble matet inn var ca. 15 vektprosent regnet på vekten av etylenmatningsmaterialet. Variasjonene i polymerisasjonsforsøkene og virkningene på de resulterende polymerer er angitt i tabell I.

Tabell I viser at når titankatalysatoren ble anvendt alene, ble der oppnådd en polymer som hadde en smelteindeks på 42 og en tetthet på 0,959 g/ml. I motsetning til dette ble der, når hele katalysatoren besto av den partikkelformede kromholdige katalysator, oppnådd en polymer som hadde en smelteindeks ved høy belastning (HLMI) på 2 og en tetthet på 0,939 g/ml. Dataene viser således at bruken av titankatalysatoren alene gir en polymer som har en midlere molekylvekt litt lavere enn for den polymer som blir fremstilt når katalysatoren var helt og holdent kromkatalysatoren. Dessuten var heterogenitetsindeksen

Tabell I

Harpikser produsert med  
forskjellige Ti/Cr-forhold i katalysatoren

Harpiks	Katalysator, %		HL(MI)	Tetthet, g/ml	HI
	Ti	Cr			
1	100	0	(42)	0,959	6
2	65	35	81	0,950	23
3	50	50	33	0,948	28
4	40	60	22	0,947	26
5	35	65	5	0,942	31
6	20	80	1	0,940	37
7	0	100	2	0,939	41

(HI) for polymeren som ble dannet ved bruk av bare titankatalysatoren, mye lavere enn for polymeren fremstilt ved bruk av bare kromkatalysatoren. Dette viser, hvilket er kjent i faget, at titankatalysatorer gir en polymer med generelt lavere molekylvekt og snevrere molekylvektfordeling enn kromkatalysatorer gjør. Dataene viser videre at ved bruk av blandinger av titankatalysatoren og kromkatalysatoren i henhold til oppfinnelsen er det mulig både å variere tettheten av den resulterende polymer, molekylvekten av polymeren og molekylvektfordelingen. Etter hvert som kromkomponenten ble øket, ble molekylvektfordelingen av polymeren utvidet. Disse polymerer ble underkastet størrelsesekslusjonskromatografi for videre undersøkelse av molekylvektfordelingen. Skjønt molekylvektfordelingen av de polymerer som fremstilles ved bruk av blandinger av katalysatorene forble forholdsvis vid, var det åpenbart at toppunktene av molekylvektfordelingen ble forskjøvet til produkter med lavere molekylvekt. Dette viser at både titan- og kromkatalysatorene bidrar til å gi polymerer som kan anses som bimodale, dvs. de har bidrag til molekylvektfordelingen fra både titan- og kromkatalysatorene.

Et ytterligere polymerisasjonsforsøk ble utført ved bruk av de samme katalysatorer som ble anvendt for harpiks 3 i tabell I. Reaktorbetingelsene med unntak av temperaturen var de samme for de andre forsøk i tabell I. Dette polymerisasjonsforsøk avvek

fra det som ble anvendt til fremstilling av harpiks 3 kun ved at polymerisasjonen ble utført ved 88°C snarere enn ved 82°C. Den høyere temperatur førte til en litt snevrere molekylvektfordeling, hvilket viste seg i form av en heterogenitetsindeks på 24 sammenlignet med den på 28 for harpiks 3. Dessuten førte den høyere reaktortemperatur til en polymer som hadde en litt høyere smelteindeks ved høy belastning, nærmere bestemt en smelteindeks ved høy belastning på 56 sammenlignet med smelteindeks ved høy belastning på 33 for harpiks 3. Dette viser at ved å variere temperaturen kan man utføre forandringer i smelteindeksen, molekylvektfordelingen eller tettheten av polymeren. I dette tilfelle hadde den harpiks som var fremstilt ved 88°C en tetthet på 0,946 g/ml sammenlignet med 0,948 g/ml for harpiks 3.

#### Eksempel II

Visse polymerer fra eksempel I ble satt sammen ved bruk av en typisk harpiks for fremstilling av flasker (bottle resin recipe) omfattende antioksidasjonsmidler og lignende. To ytterligere polymerisasjonsforsøk ble utført ved bruk av en industriell kromholdig katalysator solgt av W. R. Grace som 969 MS. Disse polymerer ble også satt sammen ved bruk av en typisk oppskrift for flaskeharpiks.

Polymerisasjonsvariablene og egenskapene av polymerblandningene er angitt i tabell II. Tabell II inneholder dessuten de fysiske egenskaper av en typisk flaske sammensetning fremstilt fra en typisk industriell polymer fremstilt ved bruk av en kromkatalysator.

Dataene i tabell II viser at høyere titan/krom-forhold i blandingen ifølge oppfinnelsen gir en polymer med høyere smelteindeks og høyere tetthet. Videre blir molekylvektfordelingen smalere slik det viser seg ved HLMI/MI etter hvert som titankomponenten økes. Visse egenskaper av flaskeblandningene fremstilt ved bruk av den polymer som fås med katalysatorblandingen ifølge oppfinnelsen, var sammenlignbare med de som



oppnås med blandinger fremstilt ved bruk av den typiske flaskeharpiks som ble fremstilt i et anlegg i industriell målestokk. Forsøk 11 og 12 benyttet katalysatoren 969 MS i pilotanleggreaktoren. Det er bemerkelsesverdig at ESCR-verdiene (dvs. verdiene for motstanden mot miljøforårsaket spenningsprekkdannelse, ESCR) for klokke (bell) og flaske for harpiksene fremstilt ved bruk av de blandede katalysatorsystemer ifølge oppfinnelsen er vesentlig høyere enn de som fås med harpikser fremstilt ved bruk av MS-katalysatoren.

Tabell II

Flaskeharpikser fra to katalysator-innmatningsapparater

<u>Forsøk</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>Industrielt anvendt harpiks</u>
Katalysator, Ti/Cr	65/35	50/50	969 MS	969 MS	Cr
Reaktortemp., °C	82,2	82,2	100	102,2	--
H <sub>2</sub> , molprosent	1,60	1,71	0,22	0,26	--
C <sub>6</sub> <sup>=1</sup> , vekt% av C <sub>2</sub> <sup>=(1)</sup>	15,3	14,8	1,8	1,5	--
TEA, ppm	4,5	4,7	0	0	0
MI, pellet	0,44	0,17	0,43	0,26	0,32
HLMI/MI	122	165	86	126	100
Tetthet, g/ml	0,952	0,950	0,951	0,953	0,952
Produktivitet (aske) (2)	2860	2380	1530	2150	--
Klokke-ESCR, timer	>1000	<1000	112	52	--
<u>Flaskeresultater</u> (105 g flaske)					
ESCR (Orvusk), timer	650	>700	130	80	130
Falltest, m	2,7	>3,7	>3,7	2,1	>3,7
Svelling, dyse	5,58	5,65	5,40	5,20	5,45

(1) C<sub>2</sub><sup>=</sup> = 7-8 molprosent

(2) Oppholdstid = 75 min

Eksempel III

Nok et pilotanlegg-polymerisasjonsforsøk ble utført ved bruk av de ovenfor beskrevne titan/krom blandede partikkelformede katalysatorer ifølge oppfinnelsen i et forsøk på å fremstille en polyetylenkopolymer som var sammenlignbar med de polymerer produsert i industriell målestokk som ofte anvendes til fremstilling av plastrør. Polymerisasjonsbetingelsene er angitt i tabell III. For sammenligningsformål er de fysiske egenskaper av en typisk rørharpiks i industriell målestokk innlemmet som en sammenligningsprøve. Både polymeren ifølge oppfinnelsen og den industrielt fremstilte polymer ble brukt til å fremstille typiske rørblandinger med naturlig farge.

Tabell III

Rørharpiks (naturlig, ikke svart),  
to katalysator-innmatningsapparater

<u>Forsøk</u>	<u>13</u>	<u>Sammen-</u> <u>ligning</u>
Katalysator, Ti/Cr	45/55	Cr
Reaktortemp., °C	82,2	--
H <sub>2</sub> , molprosent	1,54	--
C <sub>6</sub> <sup>=1</sup> , vektprosent av C <sub>2</sub> <sup>=(1)</sup>	15,2	--
TEA, ppm	4	--
HLMI, pellet	9	11
Tetthet, g/ml	0,946	0,945
Produktivitet (aske) (2)	2560	--
<u>Resultater (2,54 cms rør,</u> <u>dvs. 1-toms)</u>		
Bøyemodul, MPa (D3350)	718	600
Strekfasthet, flytegrense, MPa	22,0	21,7
Strekfasthet, brudd, MPa	24,5	39,0
Forlengelse, %	530	880
ESCR, C (valset), timer	>2400	>1000

(1) C<sub>2</sub><sup>=</sup> = 7-8 molprosent

(2) Oppholdstid = 75 min

Dataene i tabell III viser at den katalysator som produseres med katalysatorsystemet ifølge oppfinnelsen har fysiske egenskaper som generelt er sammenlignbare med egenskapene for en rørharpiks brukt i industriell målestokk. Det er viktig å notere seg at den polymer som fremstilles ved katalysatorblandingen ifølge oppfinnelsen, oppviste betydelig forbedret motstand mot miljøforårsaket spenningsprekddannelse.

#### Eksempel IV

En ny serie forsøk ble utført ved bruk av de ovenfor beskrevne Ti/Cr-katalysatorer med det formål å produsere polymerer som ville være egnet for fremstilling av folier. De resulterende polymerer ble satt sammen med de følgende stabilisatorer og antioksidasjonsmidler: butylert hydroksytoluen (BHT) 0,06 vektprosent, dilauryltiodipropionat (DLTDP) 0,03 vektprosent, Ultrinox 626 0,05 vektprosent og zinkstearat 0,05 vektprosent regnet på den samlede vekt av polymeren. Forsøk 17 skiller seg ut fordi i dette tilfelle ble polymeren også satt sammen med 0,05 vektprosent FX 9613, en fluorelastomer. Polymerisasjonsvariablene, polymeregenskapene og egenskapene av blandningene er angitt i tabell IV.

Datene i tabell IV viser at høyere polymerisasjonstemperaturer synes å bidra til innlemmelsen av 1-heksenkomonomeren i polymerkjeden, hvilket viser seg i form av den lavere tetthet for harpiksen i forsøk 14 og 15 sammenlignet med tettheten i forsøk 16. Dataene viser også at kromkatalysatoren synes å innlemme 1-heksen lettere enn titankatalysatoren gjør. Jo høyere nivå av partikkelformet kromkatalysator i det dobbelte katalysatorsystem, desto lavere blir derfor tettheten av de polymerer som produseres. Folieegenskapene for de eksperimentelt fremstilte harpikser ble sammenlignet med en folieharpikssammensetning fremstilt i industriell målestokk. Egenskapene av foliesammensetningene var stort sett sammenlignbare.

Tabell IV  
Filmharpikser fra undersøkelser  
med to katalysator-innmatningsapparater

<u>Forsøk</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u> (1)	<u>Sammen-</u> <u>ligning</u>
Katalysator, Ti/Cr	50/50	50/50	50/50	36/64	
Reaktortemp., °C	87,8	87,8	82,2	82,2	
H <sub>2</sub> , molprosent	1,52	1,49	1,71	1,57	
C <sub>6</sub> <sup>=1</sup> , vekt% av C <sub>2</sub> <sup>=(2)</sup>	14,9	15,1	14,8	14,2	
TEA, ppm <sup>(3)</sup>	5	6	5	4	
HL(MI), pellet	17	32	28	3	(0,28)
HLMI/MI	170	154	165	--	
Tetthet, g/ml	0,946	0,946	0,950	0,945	0,939
Romvekt, fnugg, g/ml	414	403	390	366	
Produktivitet (aske) <sup>(4)</sup>	2380	2270	2380	2040	
Filmevaluering (25 μm ved 75 omdr./min) Pilanslag	121	118	79	260	130
Rivestyrke, g					
I maskinens retning	21	32	23	41	57
I tverrgående retning	483	509	448	157	426

(1) Ekstrudert m/fluorelastomer

(2) C<sub>2</sub> = 7-8 molprosent

(3) Basert på matningshastigheten av isobutan

(4) Polymerens oppholdstid = 75 min

## PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til fremstilling av en etylenkopolymer, fortrinnsvis en etylen/1-heksen-kopolymer, karakterisert ved at etylen og minst én komonomer valgt fra alfa-alkener inneholdende 3-18 karbonatomer bringes i berøring i et flytende fortynningsmiddel under partikkelformpolymerisasjonsbetingelser i nærvær av en katalysatorblanding omfattende (1) en partikkelformet kromholdig katalysator, (2) en partikkelformet titanholdig katalysator, og en organometallkokatalysator,

hvor det flytende fortynningsmiddelet som anvendes ikke inneholder mer enn 20 ppm av kokatalysatoren,

hvor polymerisasjonen utføres ved en temperatur i området 60-100°C,

hvor den partikkelformede titanholdige katalysatoren (2) oppnås ved omsetning av et titanalkoksid med et magnesiumdihalogenid i en væske for oppnåelse av en oppløsning, den nevnte oppløsning bringes i berøring med et hydrokarbylaluminiumhalogenid for fremstilling av et bunnfall, det nevnte bunnfall bringes i berøring med titantetraklorid og deretter med en hydrokarbylaluminiumforbindelse,

hvor under polymerisasjonsbetingelsene den kromholdige katalysator er mer effektiv med hensyn til å innlemme komonomer enn den titanholdige katalysator og produserer polymer med høyere molekylvekt enn den titanholdige katalysator.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at størsteparten av alkenet som angitt ved molforholdene er etylen, særlig hvor kromkatalysatoren inneholder 0,1-10 vektprosent krom, særlig hvor de alkener som kopolymeriseres omfatter etylen og 1-heksen, særlig hvor organometallkokatalysatoren er en organisk aluminiumforbindelse, fortrinnsvis trietylaluminium.

3. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at polymerisasjonen utføres under slike betingelser at komonomerinnarbeidelsen (forgreningen) er konsentrert i den høymolekylære del av den resulterende kopolymer, særlig hvor polymerisasjonen utføres i nærvær av hydrogen, særlig hvor den høymolekylære del ligger i den øvre halvpart av kopolymerens molekylvektfordeling, særlig hvor vektforholdet mellom titankatalysatoren og kromkatalysatoren ligger i området fra 99:1 til 1:99, fortrinnsvis fra 80:20 til 20:80.

4. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at kromkatalysatoren og titankatalysatoren mates hver for seg inn i polymerisasjonszonen og forholdet mellom kromkatalysatoren og titankatalysatoren anvendes til å regulere smelteindeksen, tettheten og/eller molekylvektfordelingen av den fremstilte kopolymer.

5. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at titanalkoksidet velges fra titantetraalkoksider som har alkylgrupper med 1-10 karbonatomer, magnesiumdihalogenidet er magnesiumdiklorid, hydrokarbylaluminiumhalogenidet velges fra forbindelser med formelen  $R_mAlX_{3-n}$ , hvor R er en alkylgruppe med 1-8 karbonatomer, X er klorid og m er et tall i området 1-3, og hydrokarbylaluminiumforbindelsen er en trialkylaluminiumforbindelse hvor alkylgruppene inneholder 1-4 karbonatomer.

6. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at titantetraalkoksidet er titantetraetoksid, magnesiumdihalogenidet er magnesiumdiklorid og hydrokarbylaluminiumforbindelsen er etylaluminiumsesquiklorid, og at etter at bunnfallet er blitt bragt i berøring med titantetraklorid, blir det resulterende faststoff vasket med et hydrokarbon og deretter blir en hydrokarbonoppslemming av det resulterende faststoff bragt i berøring med trietylaluminium.

7. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at alkensk prepolymer avleires på den titanholdige katalysator.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 7, karakterisert ved at den alkenske prepolymer avleires på den titanholdige katalysator før faststoffet bringes i berøring med titantetrakloridet.

9. Katalysatorblanding egnet til kopolymerisering av etylen som angitt i kravene 1 og 5-8, karakterisert ved at den omfatter (1) en partikkelformet kromholdige katalysator som omfatter uorganisk oksid og krom, (2) en partikkelformet titanholdig katalysator, og en organometallkokatalysator.