

2 Summary

This thesis deals with gas phase polymerisation with supported metallocenes. To this effect, a stirred bed reactor was devised and built (*figure 9.3-1*). In order to maintain a constant pressure during polymerisation a programmable control unit for the reactor also had to be installed.

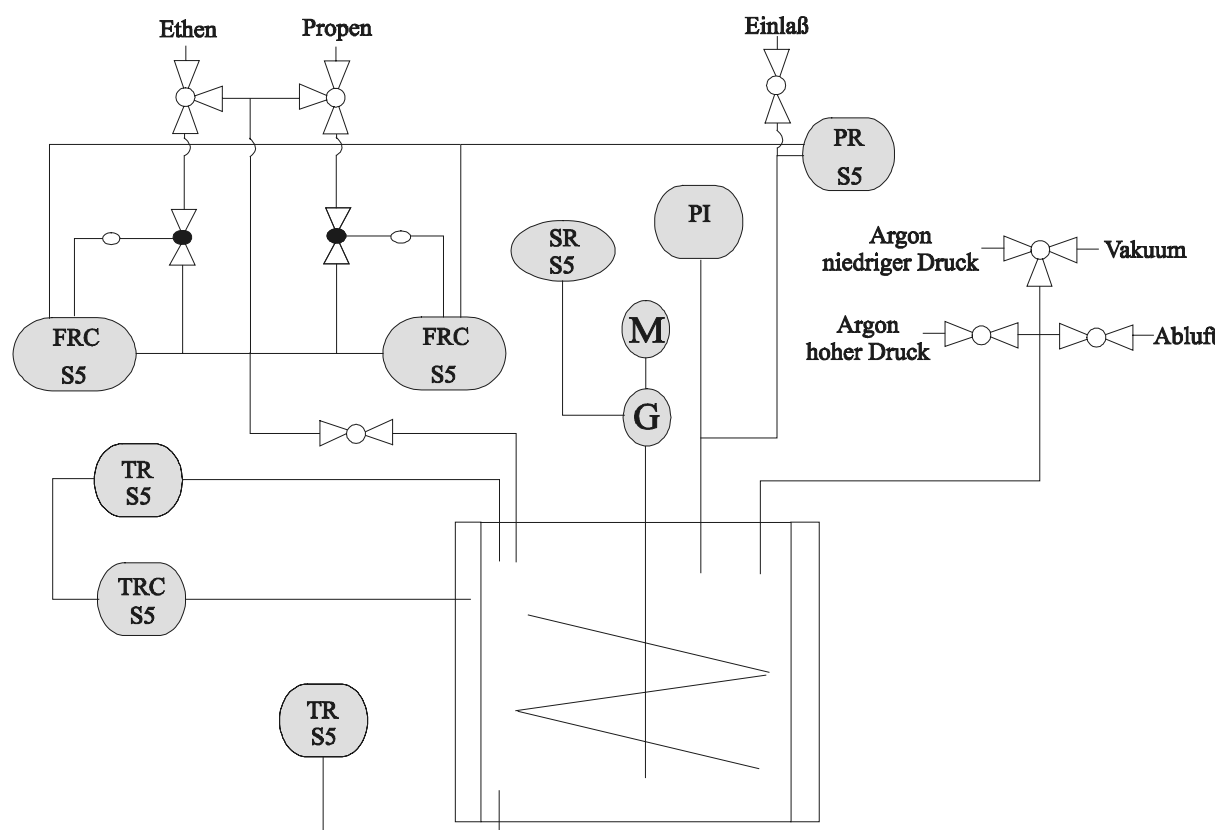


figure 9.3-1: Set-up of the stirred bed reactor used in this thesis; **S5** = connection to the programmable control unit S5 from Siemens **Argon niedriger Druck** = low pressure argon **Argon hoher Druck** = high pressure argon **Abluft** = exhaust **Einlaß** = inlet

The first part of this thesis takes a look at the gas phase polymerisation of propene with *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂. Above polymerisation temperatures of 45 °C, the performance of the supported metallocene in a stirred bed reactor is superior to that of the analogous homogeneous system. The activity of the heterogeneous system is very high even at 75 °C and only drops slowly during the course of the polymerisation. This was accounted for by the suppression of the deactivation of the metallocene on the support. The

physical and chemical properties of the polypropenes are comparable to those of the polymers received in solution with *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO. The main differences are found in the microstructure and morphology of the polypropenes that were produced in the gas phase process. An increase in the number of regio- and stereoerrors are found and the structure of the support is replicated by the resulting product.

*table 6.2-4: Comparison of the regioselectivity of *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂ in dependence of the polymerization temperature of the homogeneous and heterogeneous polymerisation of propene*

T _p [°C]	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO/SiO ₂ ¹		<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO ^{2,[82]}	
	2,1- <i>meso</i> [%]	3,1 [%]	2,1- <i>meso</i> [%]	3,1 [%]
0	1,1	0	0	0
15	0,8	0	0	0
30	1,5	0	0	0
45	1,4	0,3	0	0
60	1,0	0,3	<1	0
75	0,8	0,4	<1	0

¹ in the gas phase

² in toluene

The second part of this thesis examines the copolymerisation of ethene and propene in a stirred bed reactor. The copolymerisation diagrams set up for the supported metallocenes are very unusual because within the whole region of X_P the copolymers are richer in propene than the copolymers that are analogously produced in solution. This effect is accounted for by the adsorption of monomers in the growing copolymer by which the local monomer concentration is higher than the monomer concentration in the reactor. As a result, a correction method is developed for the copolymerisation diagrams. Indirect heterogenisation proves to be the best heterogenisation method as the experiences made in homogeneous catalysis are transferable to supported metallocenes: The molar masses of E/P-copolymers are increased considerably by using [Ph₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO/SiO₂ instead of [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO/SiO₂.

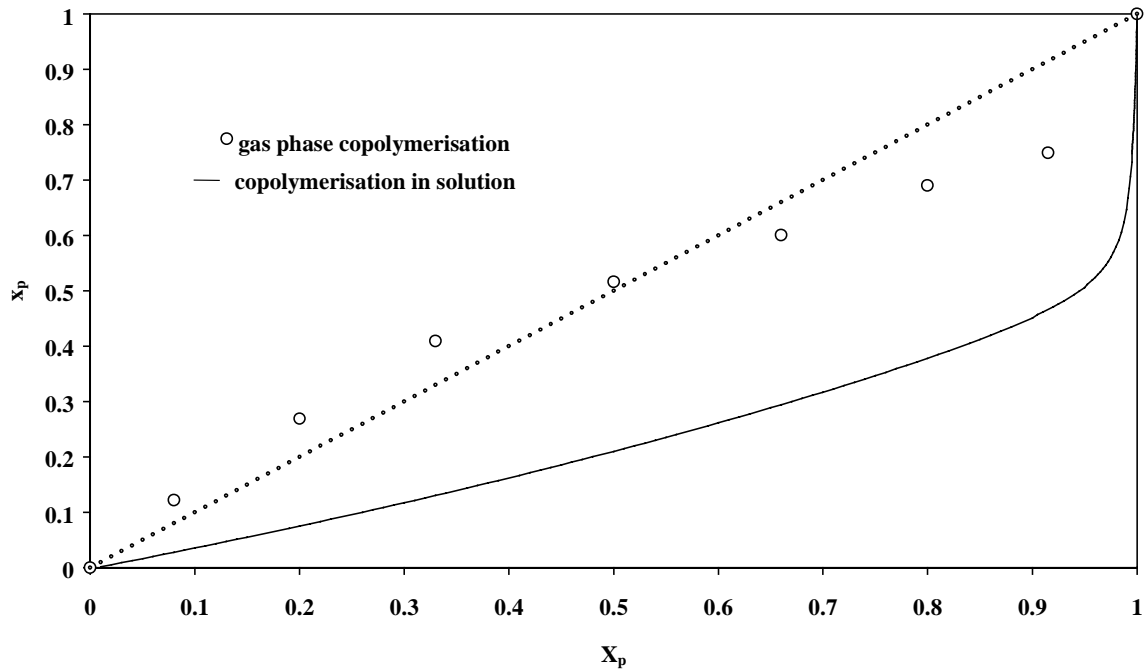


figure 7.2-1: Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ in der Gasphase und $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ in Lösung

In the last part of this thesis the terpolymerisation of ethene, propene and ENB in a stirred bed reactor is investigated. It is possible to produce terpolymers that have monomer incorporation levels of technical interest. But the velocity of the terpolymerisation drops rapidly during the course of the polymerisation. This is accounted for by the high concentration of ENB that occurs when employing pure ENB in the stirred bed.

table 8.2-4: physical properties and ENB incorporation rates of E/P/ENB-terpolymers that were produced by $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ in the gas phase hergestellt wurden in dependence on X_{ENB}

method 2							
X_E	X_P	X_{ENB}	x_E	x_P	x_{ENB}	M_η^1 [g/mol]	T_g [°C]
0,33	0,66	0	0,27	0,73	0	66000	-26
0,34	0,63	0,03	0,28	0,71	0,01	59000	-27
0,33	0,62	0,05	0,29	0,69	0,02	48200	-29
0,30	0,61	0,09	0,32	0,64	0,04	16800	13

¹ calculated with Mark-Houwink constants of linear PE

3 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Polymerisation mit geträgerten Metallocenen in einem Gasphasenprozeß. Zu diesem Zweck mußte ein gerührter Bettreaktor geplant und aufgebaut werden (s. Abbildung 9.3-1). Um die Aufrechterhaltung eines konstanten Drucks während der Polymerisation zu gewährleisten, mußte zusätzlich eine speicherprogrammierte Speicherung für den Reaktor eingerichtet werden.

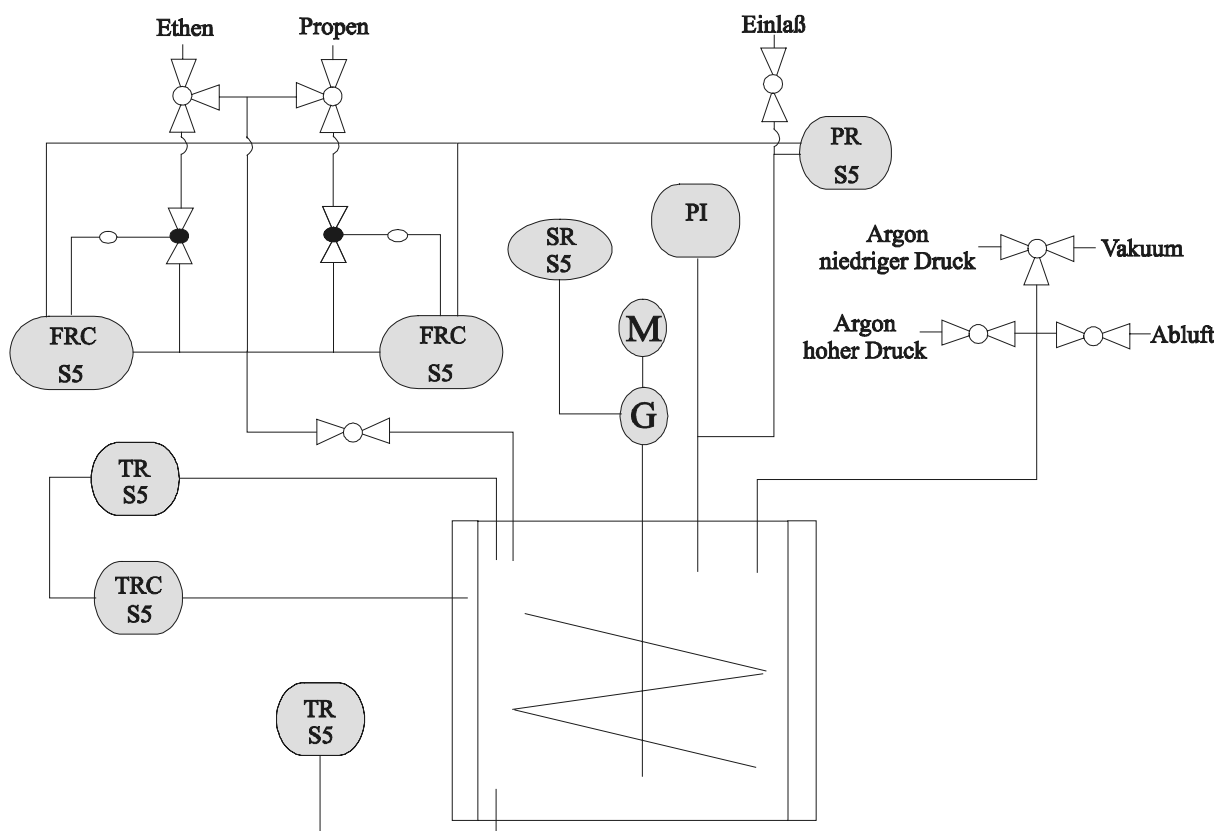


Abbildung 9.3-1: Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten gerührten Bettreaktors; **S5** = Anschluß an die speicherprogrammierte Steuerung S5 von der Firma Siemens

Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in der Gasphase. Die Leistungsfähigkeit des geträgerten Metallocens im gerührten Bettreaktor ist bei Polymerisationstemperaturen ab 45 °C überlegen im Vergleich zum analogen homogenen System. Die Aktivität des heterogenen Systems ist selbst bei 75 °C sehr hoch und fällt nur langsam im Verlauf der Polymerisation ab.

Dies wurde auf eine Unterdrückung der Deaktivierung des Metallocens auf dem Träger zurückgeführt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polypropene sind mit denen der Polymere vergleichbar, die in Lösung mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO hergestellt wurden. Die wesentlichen Unterschiede ergeben sich in der Mikrostruktur und in der Morphologie der Polypropene, die in der Gasphase hergestellt wurden. Es werden vermehrt Regio- und Stereofehler gefunden und die Struktur des Trägers wird auf das entstehende Produkt repliziert.

*Tabelle 6.2-4: Vergleich der Regioselektivität von *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂ in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur bei der homogenen und heterogenen Polymerisation von Propen*

T _p [°C]	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO/SiO ₂ ¹		<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO ^{2,[82]}	
	2,1- <i>meso</i> [%]	3,1 [%]	2,1- <i>meso</i> [%]	3,1 [%]
0	1,1	0	0	0
15	0,8	0	0	0
30	1,5	0	0	0
45	1,4	0,3	0	0
60	1,0	0,3	<1	0
75	0,8	0,4	<1	0

¹ in der Gasphase

² in Toluol

Im zweiten Teil der Arbeit wird die E/P-Copolymerisation im gerührten Bettreaktor untersucht. Die für die geträgerten Metallocene aufgestellten Copolymerisationsdiagramme sind sehr ungewöhnlich, da die Copolymere über den gesamten Bereich von X_P propenreicher sind als die Copolymere, die analog in Lösung hergestellt werden. Dieser Effekt wird auf die Absorption der Monomere in das wachsende Copolymer zurückgeführt. Dadurch ist die lokale Monomerkonzentration höher als die Monomerkonzentration im Gasraum. Eine Korrektur für die Copolymerisationsdiagramme wird daraufhin entwickelt. Die indirekte Heterogenisierung bewährt sich als die beste Heterogenisierungsmethode, da die Erfahrungen aus der homogenen Metallocenkatalyse auf geträgerte Metallocene übertragbar ist: Die Molmassen von E/P-

Copolymeren kann deutlich gesteigert werden, in dem $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ statt $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ verwendet wurde.

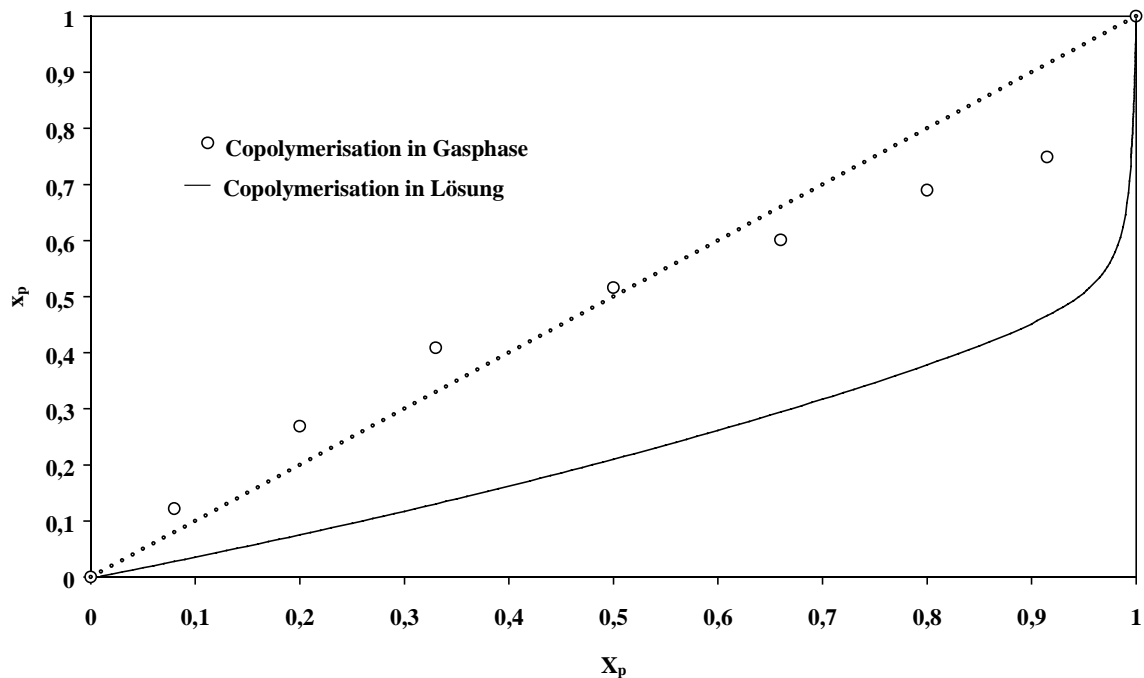


Abbildung 7.2-1: Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung

Im letzten Teil dieser Arbeit wird die Terpolymerisation von Ethen, Propen und ENB im gerührten Bettreaktor untersucht. Es können Terpolymere hergestellt werden, die Monomereinbauten im technisch interessanten Bereich haben. Die Geschwindigkeit der Terpolymerisationen fällt jedoch sehr schnell mit fortschreitender Polymerisationsdauer ab. Dies wird auf die hohen ENB-Konzentrationen zurückgeführt, die bei der Verwendung von reinem ENB im gerührten Bettreaktor auftreten.

Tabelle 8.2-4: Physikalische Eigenschaften und Einbauraten an ENB der E/P/ENB-Terpolymere, die mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase hergestellt wurden, in Abhängigkeit von X_{ENB}

Methode 2							
X_E	X_P	X_{ENB}	x_E	x_P	x_{ENB}	M_η^1 [g/mol]	T_g [°C]
0,33	0,66	0	0,27	0,73	0	66000	-26
0,34	0,63	0,03	0,28	0,71	0,01	59000	-27
0,33	0,62	0,05	0,29	0,69	0,02	48200	-29
0,30	0,61	0,09	0,32	0,64	0,04	16800	13

¹ mit Mark-Houwink-Konstanten für lineares PE berechnet