



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) ÚTLEGNINGSSKRIFT Nr. 155808

(51) Int. Cl.⁴ C 08 F 10/02

(21) Patentsøknad nr. 782706

(22) Inngitt 08.08.78

(24) Løpedag 20.01.78

(62) Avdelt fra søknad nr. 780227

(41) Alment tilgjengelig fra 24.07.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 23.02.87

(30) Prioritet begjært 21.01.77, USA, nr. 761213.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR KATALYTISK POLYMERISERING AV ETYLEN.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **UNION CARBIDE CORPORATION,
Old Ridgebury Road,
Danbury, CT 06817,
USA.**

(72) Oppfinner **ISAAC JACOB LEVINE,
Somerville, NJ,
FREDERICK JOHN KAROL,
Belle Mead, NJ,
USA.**

(74) Fullmektig **Bryns Patentkontor A/S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **USA (US) patent nr. 3884832 (252-429C).**

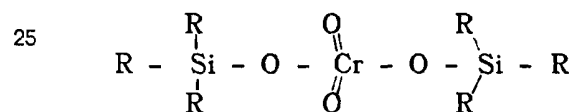
5 Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for katalytisk polymerisering av etylen alene eller for kopolymerisering av etylen med α -olefiner inneholdende 3 - 6 karbonatomer.

10 Et etylenpolymeriseringskatalysatorsystem basert på silylkromatforbindelser er beskrevet i US-PS 3 324 101. Imidlertid gir katalysatorene som er beskrevet i dette patent etylenpolymerer med smelteindekser lavere enn de som er ønskelige for visse anvendelser.

15 Kromoksydbårede titanholdige katalysatorer for etylenpolymerisering er kjent, men disse krever aktivering ved oppvarming i en oksyderende atmosfære til en temperatur over 300°C og helt opp til 1000°C.

Denne aktivering gjennomføres etter avsetning av kromoksyd på bæreren. Det skal her særlig henvises til US-PS 3 622 521.

20 Foreliggende oppfinnelse har til hensikt å forbedre den kjente teknikk og angår således en fremgangsmåte for katalytisk polymerisering av etylen alene eller kopolymerisering av etylen med α -olefiner inneholdende 3 - 6 karbonatomer, fortrinnsvis propylen, 1-heksen eller 1-buten, under anvendelse av en katalysator omfattende et silyl kromat med formelen:



30 hvor R er en hydrokarbonrest inneholdende 1 til 14 karbonatomer, og som karakteriseres ved at silylkromatet er avsatt på en silisiumdioksydbærer med høyt overflateareal, i en mengde som er tilstrekkelig til å gi 0,5 til 2,0 vekt-% krom, beregnet som Cr og på den totale vekt av katalysatoren, hvorved bæreren som på forhånd er varmebehandlet til en temperatur av 500 til 1000°C inneholder 0,01 til 50 vekt-% aluminium, beregnet som Al₂O₃, 2 til 20 vekt-% titan, beregnet som TiO₂, og 0 til 35 10 vekt-% av et fluoreringsmiddel, alt beregnet på vekten av silisiumdioksyd.

155808

2

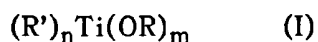
Disse katalysatører kan benyttes for å fremstille etylenpolymerer med høyere smelteindekser enn de tidligere kjente katalysatører.

5 Generelt fremstilles katalysatorene ved varmebehandling av en silisiumdi-
oksydbærer inneholdene både aluminium og titan, fulgt av avsetning av et
silylkromat. Det anvendes ingen varmebehandling av katalysatoren etter
avsetning av silylkromatet på silisiumdioksydbæreren. Avsetningen av
silylkromatet på silisiumdioksydbæreren er ikke snevert kritisk. Det er
10 funnet at det er hensiktsmessig å avsette silylkromatet fra en oppløsning
av dette i et organisk oppløsningsmiddel. Egnede organiske oppløsnings-
midler omfatter alkaner med fra 5 til 10 karbonatomer slik som pentan,
heksan, heptan og oktan; cykloalkaner med 5 til 7 karbonatomer slik som
cyklopentan, cykloheksan og cykloheptan; og aromater med 6 til ca. 12
karbonatomer slik som benzen, toluen, xylene og etylbenzen.

15 Representative silisiumdioksydbærere med høyt overflateareal omfatter
mikroferoid silisiumdioksyd med midlere densitet (MSID) med et over-
flateareal på 300 m²/gram, en porediameter på 200 Angstrøm og en midlere
partikkelstørrelse på 70 µm ("W.R. Grace G-952"); silisiumdioksyd med
20 midlere densitet (ID) med et overflateareal på 300 m²/gram, en pordia-
meter på 160 Angstrøm og en midlere partikkelstørrelse på 103 µm ("W.R.
Grace G-56"); og "Davidson Grade 967" silisiumdioksyd med et overflate-
areal på 400 m²/gram og et porevolum på 0,90 cm³/g. "Davison 967"
inneholder 13 vekt-% aluminiumoksyd.

25 Aluminium kan tilføres til katalysatoren som anvendes ifølge oppfinnelsen
ved å velge enten et silisiumdioksyd med kjemisk bundet aluminiumoksyd
tilstede slik som ved "Davison 9672" eller ved å behandle silisiumdioksyd
med en oppløsning av en aluminiumforbindelse slik som aluminiumnitrat.

30 Titanforbindelsen som benyttes for fremstilling av katalysatoren omfatter
de som er beskrevet f. eks. i US-PS 3 622 521. Disse forbindelser
omfatter slike som har formelen :



35 og



hvor m er lik 1, 2, 3 eller 4; n er lik 0, 1, 2 eller 3 og m+n er lik 4, R

er C₁- til C₁₂-alkyl, -aryl eller -cykloalkyl og kombinasjoner av disse slik som aralkyl og alkaryl; R' er lik R, cyklopentadienyl og C₂- til C₁₂-alkenylgrupper slik som etenyl, propenyl, isopropenyl eller butenyl; og

5 (III) TiX₄ hvor X, et halogenatom, er fluor, klor, brom eller jod.

Titanforbindelsene omfatter titantetraklorid, titantetraisopropoksyd og titantetrabutoksyd. Titanforbindelsene er mer hensiktsmessig avsatt på silisiumdioksydbæreren fra et hydrokarbonopløsningsmiddel.

10 Mengden av titan i katalysatoren som anvendes ifølge oppfinnelsen er 2 til 30 vekt-%, beregnet på vekten av silisiumdioksyd og beregnet som TiO₂.

15 Aluminium innarbeides i silisiumdioksydbæreren ved å behandle denne med en oppløsning av en aluminiumforbindelse eller kan hele tiden være tilstede i silisiumdioksydforløperen i form av aluminiumoksyd. Selv om 0,01 til 50 vekt-% aluminiumoksyd kan være tilstede på den totale bærer, er det foretrukket å benytte bærere som inneholder 0,05 til 20 vekt-% aluminiumoksyd, beregnet på bærerens vekt.

Selv om R-substituenten i silylkromatene som anvendes ifølge oppfinnelsen kan inneholde 1 til 14 karbonatomer, inneholder de fortrinnsvis ca. 3 til 10 karbonatomer. Illustrerende for slike hydrokarbongrupper er
25 metyl,etyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, n-pentyl, isopentyl, t-pentyl, heksyl, 2-metylpentyl, decyl, tridecyl, tetradecyl, benzyl, fenyl-etyl, p-metylbenzyl, fenyl, tolyl, xylyl, naftyl, etyl-fenyl, metylnaftyl og dimetylnaftyl. Silylkromater inneholdende alkylsubstituent er ustabile selv om de kan benyttes hvis egnede forholdsregler tas. Illustrerende
30 for foretrukne silylkromater er forbindelser som:

bis-trifenylsilylkromat,
bis-tritolylsilylkromat,
bis-trixylylsilylkromat,
bis-trinaftylsilylkromat og
35 polydifenylsilylkromat.

Med disse katalysatorer kan et fluoreringsmiddel eventuelt med fordel

155808

4

benyttes der det er ønskelig med en forandring i molekylvektfordeling og kopolymeriseringshastigheten for etylen og en komonomer. Hvis det benyttes et fluoreringsmiddel, blir dette kombinert med silisiumdioksydbæreren før avsetningen av silylkromatet. Mens opptil 10 vekt-%
5 fluoreringsmiddel, beregnet på vekten av silisiumdioksydet, kan benyttes, er det foretrukket at det benyttes ca. 0,05 til 1,0 vekt-%.

Fluorforbindelsene som kan benyttes omfatter HF eller en hvilken som helst forbindelse av fluor som gir HF under de betingelser som benyttes
10 for fremstilling av katalysatoren. Disse forbindelser omfatter ammoniumheksafluorofosfat, ammoniumheksafluortitanat. Fluorforbindelsene blir hensiktsmessig avsatt på silisiumdioksydbæreren fra en vandig oppløsning derav eller ved tørrblanding av fast fluorforbindelse med de andre bestanddeler av katalysatoren under fremstillingen.

15 Oppfinnelsen skal beskrives ytterligere i de følgende eksempler der alle deler og prosentandeler er på vektbasis hvis intet annet er spesifisert.

KONTROLL 1

20 A. Fremstilling av silisiumoksydbærer.

Til en oppløsning av 1,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i 150 ml vann tilsettes 20 g "Polypor" silisiumdioksyd. Dette silisiumdioksyd har en porestørrelse på 250 til 270 Angstrøm og et overflateareal av 370 til 400 m^2/gram . Blandingen ble filtrert og det ble oppnådd 74 ml filtrat. Silisiumdioksyd-
25 resten ble deretter tørket. En andel av tørket rest ble oppvarmet til 820°C i 16 timer under nitrogen og deretter avkjølt. Aluminiumkonsentrasjonen i den resulterende silisiumdioksydbærer var 0,5 vekt-% beregnet som Al_2O_3 .

30 B. Fremstilling av polymeriseringskatalysator.

Det ble fremstilt en polymeriseringskatalysator ved å blande 0,98 g av silisiumdioksydbæreren, fremstilt under punkt A, med 50 ml n-heksan og 0,030 g bis-trifenylsilylkromat. Denne blanding ble omrørt under nitrogen ved omgivelsestemperatur i 1 time. Den resulterende oppslemming ble
35 benyttet som sådan som polymeriseringskatalysator.

C. Bedømmelse av polymeriseringskatalysatoren.

Oppslemmingen fra punkt B ble tilsatt til en omrørt reaksjonsbeholder som sto under høyt trykk og med et tom-volum på 1000 ml, sammen med 500 ml n-heksan og 40 ml 1-heksen. Beholderen ble deretter forseglet og satt under trykk med etylen til et trykk på 14 kg/cm^2 . Polymerisering ble gjennomført ved 86°C i 75 minutter. Det ble oppnådd et utbytte på 185 g etylenkopolymer med en smelteindeks på $0,28 \text{ dg/min.}$, en flytindeks på $11,7 \text{ dg/min.}$ og en densitet på $0,939 \text{ g/cm}^3$.

KONTROLL 2

Kontroll 1 ble gjentatt bortsett fra at det ble benyttet 0,93 g silisiumdioksydbærer sammen med 0,030 g bis-tri-fenylsilylkromat for katalysatorfremstillingen. 1-heksen ble erstattet av $1,4 \text{ kg/cm}^2$ propylen. Ved bruk av den samme polymeriseringskatalysatorbedømmelse, ble det oppnådd et utbytte på 31 g etylenkopolymer etter 110 minutter med en smelteindeks av $2,69 \text{ dg/min.}$, en flytindeks av 243 g/min. og en densitet på $0,904 \text{ g/cm}^3$.

KONTROLL 3

Kontroll 1 ble gjentatt bortsett fra at det ble benyttet 0,98 g silisiumdioksydbærer sammen med 0,030 g bis-trifenylsilylkromat ved katalysatorfremstillingen, videre ble det heller ikke benyttet noen komonomer. Ved bruk av samme katalysatorbedømmelse oppnådde man et utbytte på 159 g etylenhomopolymer etter 105 minutters polymerisering. Homopolymeren hadde ingen smelteindeks og hadde en flytindeks på $1,0 \text{ dg/min.}$

Eksempel 1.

A. Fremstilling av silisiumdioksydbærer.

Til en oppløsning av $1,5 \text{ g Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i 150 ml vann ble det tilsatt 20 g "Polypor" silisiumdioksyd slik som beskrevet under kontroll 1. Blandingen ble filtrert og det ble oppnådd 74 ml filtrat. Resten ble deretter tørket. En $9,3 \text{ g}$ stor prøve av denne rest som var tørket ved 200°C ble oppslemmet med 100 ml petan og deretter kombinert med $2,8 \text{ g}$ titantetraisopropoksyd. Oppløsningsmidlet ble fordampet og resten oppvarmet i en oksygenatmosfære til 810°C i 17 timer. Aluminiuminnholdet, beregnet som Al_2O_3 , var 0,5% og titaninnholdet, beregnet som TiO_2 , var 7,5%.

155808

6

B. Fremstilling av polymeriseringskatalysator.

Det ble fremstilt en polymeriseringskatalysator ved å blande 1,0 g av silisiumdioksydbæreren, fremstilt under avsnitt A, med 50 ml n-heksan og 0,030 g bis-trifenylsilylkromat. Blandingen ble omrørt under nitrogen ved omgivelsestemperatur i 1 time og den resulterende oppslemming ble benyttet som sådan som polymeriseringskatalysator.

C. Bedømmelse av polymeriseringskatalysatoren.

Katalysatoropslemmingen fra forgående avsnitt ble chargert til den omrørte høytrykksreaksjonsbeholder som er beskrevet i kontroll 1 sammen med 500 ml heksan og 40 ml 1-heksen. Beholderen ble deretter forseglet og satt under trykk med etylen til et trykk på 14 kg/cm². Polymeriseringen ble gjennomført ved 86°C i 40 minutter. Det ble oppnådd et utbytte på 136 g etylen/1-heksen kopolymer med en smelteindeks av 2,81 dg/min., en flytindeks på 92,1 dg/min., og en densitet på 0,932 g/cm³.

Eksempel 2.

Eksempel 1 ble gjentatt ved bruk av den samme katalysatoropslemming, men med den forskjell at 1-heksen ble erstattet av 1,4 kg/cm² propylen i polymeriseringsreaktoren. Polymeriseringen ble gjennomført i 90 minutter ved 86°C og ga et utbytte på 99 g etylen/propylen kopolymer med en smelteindeks på 27,5 dg/min. og en densitet på 0,895 g/cm³.

Eksempel 3.

A. Fremstilling av silisiumdioksydbærer.

En prøve av den "Polypor" silisiumdioksyd som er beskrevet i kontroll 1 ble tørket ved 200°C og 10,1 g ble deretter oppslemmet med 100 ml pentan. Til denne oppslemming ble det tilsatt 0,115 g aluminiumtriisopropoksyd i toluenoppløsning fulgt av 3,0 g titantetraisopropoksyd. Oppløsningsmidlet ble fjernet ved fordamping og resten oppvarmet til 770°C i 16 timer under en oksygenatmosfære. Aluminiuminnholdet var, beregnet som Al₂O₃, 0,3 vekt-% og titaninnholdet, beregnet som TiO₂, var 7,6 vekt-%.

35

B. Fremstilling av polymeriseringskatalysator.

Det ble fremstilt en polymeriseringskatalysator ved å blande 1,0 g av silisiumdioksydbæreren fra punkt A med 0,040 g bis-trifenylsilylkromat og 50 ml heksan. Denne blanding ble omrørt under nitrogen under omgivel-
 5 sestemperatur i 1 time. De resulterende oppslemming ble benyttet som sådan som polymeriseringskatalysator.

C. Bedømmelse av polymeriseringskatalysator.

Oppslemmingen fra punkt B ble chargert til reaksjonsbeholderen som er beskrevet i kontroll 1 C sammen med 500 ml-n-heksan. Beholderen ble forsegle-
 10 tet og satt under trykk med etylen til et trykk på 14 kg/cm². Etter en polymeriseringstid på 50 min. ved en polymeriseringstemperatur på 86°C, ble det oppnådd et utbytte på 180 g etylenhomopolymer med en
 15 flytindeks på 4,0 dg/min. Det var ingen flyt i standardsmelteindeksprøven. Tabell 1 viser sammenligningsdata.

TABELL 1
 SAMMENLIGNING AV KATALYSATORER
 MED OG UTEN TITAN

Eks. nr.	<u>Titan</u>	<u>Komonomer</u>	<u>Smelte- indeks</u>	<u>Flytindeks</u>
Kontr. 1	Nei	1-heksen	0,28	11,7
25 <u>1</u>	<u>Ja</u>	<u>1-heksen</u>	<u>2,81</u>	<u>92,1</u>
Kontr. 2	Nei	Propylen	2,69	243
<u>2</u>	<u>Ja</u>	<u>Propylen</u>	<u>27,5</u>	<u>---</u>
Kontr. 3	Nei	Ingen	Ingen flyt	1,0
<u>3</u>	<u>Ja</u>	<u>Ingen</u>	<u>Ingen flyt</u>	<u>4,1</u>

Eksempel 4.

Den fremgangsmåte som er beskrevet i Eks. 3 ble gjentatt med unntak av at katalysatoropslemmingen ble fremstilt fra 0,96 g silisiumdioksydbærer fra avsnitt A sammen med 0,040 g bis-trifenylsilylkromat og 2,1 kg/cm²
 35 manometertrykk ble chargert til reaksjonsbeholderen og trykket ble hevet til 14 kg/cm² manometertrykk med etylen. Ved bruk av en reaksjonstemperatur på 86°C og en reaksjonstid på 45 min. ble det

155808

8

oppnådd et utbytte på 17 g etylenhomopolymer med en smelteindeks på 0,19 dg/min. og en flytindeks på 31,0 dg/min. Hydrogen øket smelteindeksen for den resulterende etylenhomopolymer.

5 Eksempel 5.

A. Fremstilling av silisiumdioksydbærer.

Fremgangsmåten som er beskrevet i Eks. 3, avsnitt A, ble gjentatt med modifikasjoner bestående av å benytte 9,0 g "Polypor" silisiumdioksyd, 0,110 g aluminiumtriisopropoksyd, 2,7 g titantetraisopropoksyd og
10 ytterligere 0,09 g ammoniumheksafluorsilikat $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Denne blanding ble deretter oppvarmet til 750°C under en oksygenatmosfære i 17 timer og deretter avkjølt. Den således fremstilte silisiumdioksydbærer hadde et aluminiuminnhold på 0,3 vekt-%, beregnet som Al_2O_3 , og et titaninnhold på 7,8 vekt-%, beregnet som TiO_2 .

15

B. Fremstilling av polymeriseringskatalysator.

Det ble fremstilt en katalysatoroppslemming ved bruk av den fremgangsmåte som er beskrevet i Eks. 1, avsnitt B, under anvendelse av 0,93 g silisiumdioksydbærer fra avsnitt A ovenfor, 50 ml n-heksan og 0,04 g bis-
20 trifenylsilylkromat.

C. Bedømmelse av polymeriseringskatalysatoren.

Den katalysatoroppslemming som er fremstilt i avsnitt B ovenfor ble chargert til reaksjonsbeholderen som er beskrevet i kontroll 1, avsnitt C,
25 sammen med 50 ml n-heksan. Beholderen ble lukket og satt under trykk til 14 kg/cm^2 manometertrykk med etylen. Etter en reaksjonstid på 30 min. ved en polymeriseringstemperatur på 86°C ble det oppnådd et utbytte på 55 g etylenhomopolymer uten flyt i smelteindeksprøven og med en flytindeks på 9,5 dg/min.

30

Eksempel 6.

A. Fremstilling av silisiumdioksydbærer.

12,8 g "967" $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ble tørket ved 200°C og slemmet opp med 100 ml pentan. Oppslemmingen ble deretter kombinert med 3,8 g titantetra-
35 isopropoksyd. Oppløsningsmidlet ble fjernet og resten oppvarmet i en atmosfære av oksygen ved 750°C i 17 timer og deretter avkjølt. Den resulterende silisiumdioksydbærer hadde et aluminiuminnhold på 13 vekt-%

beregnet som Al_2O_3 og et titaninnhold på 7,5 vekt-% beregnet som TiO_2 .

B. Fremstilling av polymeriseringskatalysator.

5 Det ble fremstilt en katalysatoroppslemming ved bruk av fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 1, avsnitt B, ved bruk av 1,0 g silisiumdioksydbærer fremstilt i avsnitt A ovenfor, 50 ml n-heksan og 0,03 g bis-trifenylsilylkromat.

C. Bedømmelse av polymeriseringskatalysator.

10 Den katalysatoroppslemming som ble fremstilt i avsnitt B ovenfor ble chargert til reaksjonsbeholderen beskrevet i kontroll 1, avsnitt C, sammen med 50 ml n-heksan og 40 ml 1-heksen. Beholderen ble forseglet og satt under trykk med etylen til et trykk på 14 kg/cm^2 manometertrykk. Polymeriseringen skjedde ved 86°C i 90 min. Det ble
15 oppnådd et utbytte på 80 g etylenkopolymer med en flytindeks på 2,4 dg/min. og en densitet på $0,933 \text{ g/cm}^3$. Mens flytindeksen for denne kopolymer er lavere enn de foregående eksempler og kontroller, skal det erkjennes at flytindeksen sterkt påvirkes av den inherente fysikalske struktur for silisiumdioksydbæreren. Således vil flytindeksen variere med
20 den angjeldende silisiumdioksydbærer man benytter for å fremstille etylenpolymeriseringskatalysatoren. Imidlertid vil titanmodifiserte silylkromatkatalysatorer på enhver gitt silisiumdioksydbærer gi etylenpolymerer med høyere flytindeks enn katalysatorer som fremstilles uten titanbehandling.

Eksempel 7.

25 Fremgangsmåten som er beskrevet i Eks. 6 ble fulgt bortsett fra at 40 ml 1-heksen ble erstattet av $1,4 \text{ kg/cm}^2$ manometertrykk propylen som etylenkomonomer. Reaksjonstiden var igjen 90 min. og man oppnådde
30 g etylen/propylen kopolymer med en smelteindeks av 2,88 dg/min., og en flytindeks av 137 dg/min. og en densitet av $0,905 \text{ g/cm}^3$.

Eksempel 8.

HVIRVELSJIKTPOLYMERISERING AV ETYLEN.

35 Ved bruk av en hvirvelsjiktreaktor og en fremgangsmåte som beskrevet i US-PS 3 687 920 ble det foretatt flere forsøk som viser brukbarheten av silisiumdioksydbærende silylkromatkatalysatorer for polymerisering av

155808

10

etylen i en hvirvelsjiktreaktor. Angjeldende data fra disse forsøk er oppsummert i Tabell 2. Arten av polymeriseringsteknikk vil også påvirke flytindeksen for etylenpolymerene som oppnås ved katalysatorer ifølge oppfinnelsen. Saledes oppnås etylenpolymerer med lavere smelteflytfaktor i et hvirvelsjikt enn i en oppslemmingsprosess.

Fremstillingen av katalysatorene som benyttes i disse forsøk er angitt nedenfor.

500 g "Polypor" silisiumdioksyd ble blandet med en oppløsning av 18,7 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i 3 liter vann. Blandingen ble filtrert og det ble gjenvunnet 1,5 l filtrat. Resten som ble tørket ved 200°C ble benyttet som katalysatorbærer.

Den tørkede bærer ble slemmet opp med isopentan og titantetraaisopropoksyd ble tilsatt i en mengde av 35 g/100 g bærer. Oppløsningsmidlet ble deretter fordampet. Resten ble varmebehandlet først ved 150°C under nitrogen i 2 timer, deretter ved 300°C under luft i 2 timer og til slutt ved 850°C under luft i 8 timer.

Etter avkjøling ble 485 g varmebehandlet bærer oppslemmet med isopentan og det ble tilsatt 18,4 g bis-trifenylsilylkromat. Etter omrøring i 1 time ble oppløsningsmidlet fordampet.

25

30

35

TABELL II
BRUK AV TITANMODIFISERTE SILYLKROMATKATALYSATORER
FOR ETYLENPOLYMERISERING I HVIRVELSJIKT

5	Reaksjons betingelser	Forsøk nr.				
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
	Reaktortemp. °C	95	105	105	104,5	110
	Reaktortrykk					
10	kg/cm ² manometertrykk	21	21	21	21	21
	H ₂ /C ₂ H ₄ forh.	-	-	0,0802	-	0,0544
	Komonomer	-	-		buten	buten
15	Komonomer egenskaper					
	Smelteindeks	-	0,09	-	0,132	0,73
	Flytindeks	2,21	9,07	19,6	15,7	56,4
	Smeltflyt-					
20	forhold	-	108,0	-	119,0	77,2
	Densitet g/cm ³	0,9592	0,9648	0,956	0,949	0,953
	Stoffer ekstraherbare i cykloheksan %	1,13	4,14	-	-	-

25

30

35

155808

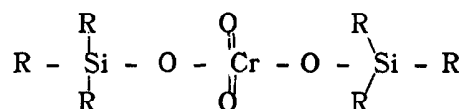
12

Smelteindeksen ble bestemt i overensstemmelse med ASTM D-1238 ved 190°C og angitt i decigram pr. minutt. Flytindeksen ble bestemt i henhold til ASTM D-1238 ved ti ganger den vekt som er benyttet i smelteindeksprøven. Smelt-flytforhold er definert som forholdet mellom flytindeks og smelteindeks.

Cykloheksanekstraherbare stoffer ble bestemt ved å måle prosentandelen av etylenpolymerprøven som ble ekstrahert ved tilbakeløpskoking i cykloheksan etter 18 timer. Tallene for cykloheksanekstraherbare stoffer er en antydning på mengden av polymerer med lav molekylvekt som dannes med en spesiell katalysator.

P a t e n t k r a v.

Fremgangsmåte for katalytisk polymerisering av etylen alene eller kopolymerisering av etylen med α -olefiner inneholdende 3 - 6 karbonatomer, fortrinnsvis propylen, 1-heksen eller 1-buten, under anvendelse av en katalysator omfattende et silylkromat med formelen:



hvor R er en hydrokarbonrest inneholdende 1 til 14 karbonatomer, karakterisert ved at det anvendes en katalysator hvor nevnte silylkromat er avsatt på en silisiumdioksydbærer med høyt overflateareal, i en mengde som er tilstrekkelig til å gi 0,05 til 2,0 vekt-% krom, beregnet som Cr og på den totale vekt av katalysatoren, hvorved bæreren som på forhånd er varmebehandlet til en temperatur av 500 til 1000°C inneholder 0,01 til 50 vekt-% aluminium, beregnet som Al_2O_3 , 2 til 20 vekt-% titan, beregnet som TiO_2 , og 0 til 10 vekt-% av et fluoreringsmiddel, alt beregnet på vekten av silisiumdioksyd.