



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **169015**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 08 F 4/642, C 08 F 10/02

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	862447	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	19.06.86	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	19.06.86	(30) Prioritet	21.06.85, US, 747615
(41) Alm. tilgj.	22.12.86		
(44) Utlegningsdag	20.01.92		
(62)			

(71/73) Søker/Innehaver Exxon Chemical Patents Inc., P.O. Box 503, Florham Park, NJ, US
(72) Oppfinner(e) Howard Curtis Jr. Welborn, Houston, TX, US
(74) Fullmektig Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse Understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator, fremgangsmåte for fremstilling derav og fremgangsmåte for fremstilling av polymerer av etylen og kopolymerer av etylen og α -olefiner eller di-olefiner

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad nr. 842256, Norsk (NO) patent nr. 164547, 164906, USA (US) patent nr. 4404344.

(57) Sammendrag

Understøttet polymerisasjonskatalysator for olefin innbefattende en bærer og reaksjonsproduktet mellom en metallocen fra gruppe 4b, 5b eller 6b i den Periodiske tabell og en alumoksan, hvor reaksjonsproduktet dannes i nærvær av en bærer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator, en fremgangsmåte for fremstilling av denne samt en fremgangsmåte for fremstilling av polymerer av etylen og kopolymerer av etylen og α -olefiner eller -di-
5 olefiner.

Tradisjonelt har etylen og 1-olefiner vært polymerisert eller kopolymerisert i nærvær av hydrokarbon-uoppløselige katalysatorsystemer innbefattende en overgangsmetall-forbindelse og
10 en aluminiumalkyl. I den senere tid er det funnet at aktive homogene katalysatorsystemer innbefattende en bis(cyklopentadienyl)titandialkyl eller en bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdialkyl, en aluminiumtrialkyl og vann er nyttige for polymerisasjonen av etylen. Slike katalysatorsystemer
15 betegnes generelt som "Ziegler-type katalysatorer".

DE-patentpublikasjon nr. 2,608,863 beskriver anvendelsen av et katalysatorsystem for polymerisasjonen av etylen bestående av bis(cyklopentadienyl)titandialkyl, aluminiumtrialkyl og
20 vann.

DE-patentpublikasjon nr. 2,608,933 beskriver et etylenpolymerisasjonskatalysator-system bestående av zirkoniummetallocener av den generelle formelen (cyklopentadienyl)-
25 $n\text{ZrY}_{4-n}$, hvor n står for et tall i området fra 1 til 4, Y står for R , CH_2AlR_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlR}_2$ og $\text{CH}_2\text{CH}(\text{AlR}_2)_2$, hvor R står for alkyl eller metalloalkyl og en aluminiumtrialkylkatalysator og vann.

Europeisk patentpublikasjon nr. 0035242 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av etylen og ataktiske propylenpolymerer i nærvær av et halogenfritt Ziegler katalysatorsystem av (1) syklopentadienyl-forbindelse av
30 formelen (cyklopentadienyl) $n\text{MeY}_{4-n}$ hvor n er et helt tall fra 1 til 4, Me er et overgangsmetall, spesielt zirkonium, og Y er enten hydrogen, en C_1 - C_5 -alkyl eller metallalkylgruppe
35 eller en rest som har følgende generelle formel CH_2AlR_2 ,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlR}_2$ og $\text{CH}_2\text{CH}(\text{AlR}_2)_2$ hvori R står for en C_1 - C_5 -alkyl eller metallalkylgruppe, og (2) en alumoksan.

Ytterligere beskrivelser av homogene katalysatorsystemer innbefattende en metallocen og alumoksan finnes i europeisk patentpublikasjon nr. 0069951 og U.S. patent nr. 4,404,344.

En fordel ved det metallocen-alumoksan-homogene katalysatorsystemet er den svært høye aktiviteten som oppnås for etylenpolymerisasjon. En annen betydelig fordel er at i motsetning til olefinpolymerer fremstilt i nærvær av konvensjonelle heterogene Ziegler-katalysatorer er terminal umettethet tilstede i polymerer fremstilt i nærvær av disse homogene katalysatorne. Ikke desto mindre har katalysatorne en ulempe, denne er at forholdet mellom alumoksan og metallocen er høyt, f.eks. av størrelsesorden 1000 til 1 eller høyere. Slike voluminøse mengder alumoksan ville kreve omfattende behandling av polymerproduktet som oppnås for å fjerne det uønskede aluminiumet. En annen ulempe ved det homogene katalysatorsystemet som også er forbundet med de tradisjonelle heterogene Ziegler-katalysatorne, er de mange avleveringssystemene som er påkrevet for å innføre de individuelle katalysatorkomponentene i polymerisasjonsreaktoren.

Det er følgelig meget ønskelig å tilveiebringe en metallocen-basert katalysator som er kommersielt nyttig for polymerisasjon av olefiner hvori forholdet mellom aluminium og overgangsmetall ligger innenfor akseptable områder og videre å tilveiebringe en polymerisasjonskatalysator som ikke krever nærvær av en kokatalysator, slik at antallet avleveringssystemer for innføring av katalysator i polymerisasjonsreaktoren reduseres.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator som er kjennetegnet ved at den innbefatter det understøttede reaksjonsproduktet av minst

ett metallocen av et metall fra gruppe 4b i den periodiske tabellen og et alumoksan, hvor molforholdet mellom aluminium og overgangsmetall er i området 100:1 til 1:1, hvor produktet er dannet i nærvær av bæreren, og hvor metallocenet er anvendt i en mengde på 0,01 til 10 mmol pr. gram bærer.

Det understøttede reaksjonsproduktet vil polymerisere olefiner med kommersielt akseptable hastigheter uten nærvær av det uønskede overskuddet av alumoksan som er påkrevet i det homogene systemet.

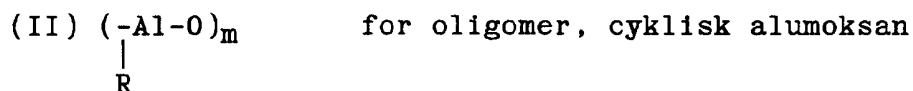
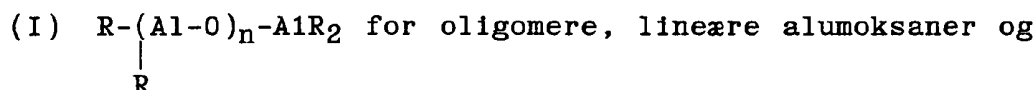
Ved foreliggende oppfinnelse er det videre tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av en understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator innbefattende det understøttede reaksjonsproduktet av minst ett metallocen av et metall fra gruppen 4b i den periodiske tabellen og et alumoksan, hvor molforholdet mellom aluminium og overgangsmetall ligger i området 100:1 til 1:1. Fremgangsmåten er kjennetegnet ved at den innbefatter tilsetning til en oppslemming av bæreren i et inert hydrokarbonoppløsningsmiddel, av en alumoksan i et inert hydrokarbonoppløsningsmiddel og metallocen i en mengde på fra 0,001 til 10 mmol metallocen pr. gram bærer.

Oppfinnelsen vedrører videre en fremgangsmåte for fremstilling av polymerer av etylen og kopolymerer av etylen og α -olefiner eller di-olefiner, som er kjennetegnet ved at den innbefatter at polymerisasjonen bevirkes i nærvær av understøttet katalysator omfattende det understøttede reaksjonsproduktet av minst ett metallocen av et metall fra gruppe 4b i den periodiske tabellen og et alumoksan, hvor aluminium til overgangsmetall-molforholdet ligger i området 100:1 til 1:1, hvor produktet er dannet i nærvær av bæreren, og hvor metallocenet er anvendt i en mengde på 0,01 til 10 mmol pr. gram bærer.

Metallocenene som anvendes ved fremstilling av reaksjonsproduktet på bæreren er organometalliske koordinasjonsfor-

bindelser som er syklopentadienylderivater av et gruppe 4b, metall fra den Periodiske tabell (56te utgave av "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press [1976]) og innbefatter mono-, di- og tricyklopentadienyler og deres derivater av overgangsmetallene. Spesielt ønskelig er metallocenen av et metall, som titan, zirkonium, hafnium og vanadium. Alumoksanene som anvendes ved fremstilling av reaksjonsproduktet med metallocenene er selv reaksjonsproduktene mellom en aluminiumtrialkyl og vann.

Alumoksanene er velkjente innen teknikken og innbefatter oligomere, lineære og/cykliske alkylalumoksaner representert ved formelen:



hvor n er 1-40, fortrinnsvis 10-20, m er 3-40, fortrinnsvis 3-20 og R er en C_1 - C_8 -alkylgruppe og fortrinnsvis metyl. Generelt oppnås ved fremstilling av alumoksaner fra f.eks. aluminiumtrimetyl og vann, en blanding av lineære og cycliske forbindelser.

Alumoksanene kan fremstilles på en rekke måter. Fortrinnsvis fremstilles de ved å bringe vann i kontakt med en oppløsning av aluminiumtrialkyl, som f.eks. aluminiumtrimetyl, i et egnet organisk oppløsningsmiddel såsom benzen eller en alifatisk hydrokarbon. F.eks. behandles aluminiumalkyl med vann i form av et fuktig oppløsningsmiddel. I en foretrukket fremgangsmåte kan aluminiumalkyl, såsom aluminiumtrimetyl, bringes i kontakt med et hydrert salt såsom hydrert jernsulfat. Fremgangsmåten innbefatter behandling av en fortynnet oppløsning av aluminiumtrimetyl, i f.eks. toluen, med jernsulfatheptahydrat.

Kort uttrykt oppnås den overgangsmetall-holdige katalysatoren ifølge foreliggende oppfinnelse ved å omsette en alumoksan og en metallocen i nærvær av et fast bærermateriale. Det understøttede reaksjonsproduktet kan anvendes som den eneste katalysatorkomponenten for polymerisasjonen av olefiner eller den kan alternativt anvendes med en organometallisk kokatalysator.

Bæreren kan typisk være en hvilken som helst fast, spesielt porøs bærer som talk, uorganiske oksyder og harpiksholdige bærermateriale såsom polyolefin. Fortrinnsvis er bærer-materialet et uorganisk oksyd på finfordelt form.

Egnede uorganiske oksydmaterialer som med fordel anvendes ved foreliggende oppfinnelse innbefatter gruppe 2a, 3a 4a eller 4b metalloksyder, såsom silisiumoksyd, aluminiumoksyd, og silisiumoksyd-aluminiumoksyd og blandinger derav. Andre uorganiske oksyder som kan anvendes enten alene eller sammen med silisiumoksyd, aluminiumoksyd eller silisiumoksyd-aluminiumoksyd er magnesiumoksyd, titanoksyd, zirkoniumoksyd o.l. Andre egnede bærermaterialer kan imidlertid anvendes, f.eks. finfordelte polyolefiner, såsom finfordelt polyetylen.

Metalloksydene inneholder generelt sure overflate-hydroksylgrupper som vil reagere med alumoksanen eller overgangsmetallforbindelsen som først tilsettes til reaksjonsoppløsningsmiddelet. Før bruk dehydreres den uorganiske oksydbæreren, dvs. underkastes en varmebehandling for å fjerne vann og redusere konsentrasjonen av overflate-hydroksylgrupper. Behandlingen utføres i vakuum eller under spyling med en tørr inertgass, såsom nitrogen, ved en temperatur på 100°C til 1000°C, og fortrinnsvis fra 300°C til 800°C. Trykket er ikke kritisk. Varigheten av varmebehandling kan være fra 1 til 24 timer. Imidlertid kan kortere eller lengere tider anvendes forutsatt at likevekt opprettes med overflate-hydroksylgruppene.

Kjemisk dehydrering som en alternativ fremgangsmåte for dehydrering av metalloksyd-bæreremateriale kan med fordel anvendes. Kjemisk dehydrering omvandler alle vann- og hydroksylgrupper på oksydooverflaten til inerte species. Nyttige kjemiske midler er f.eks. SiCl_4 ; klorsilaner, såsom trimetylklorsilan, dimetylaminotrimetylsilan o.l. Den kjemiske dehydreringen oppnås ved å oppslemme det uorganiske partikkelmateriale, såsom f.eks. silisiumoksyd i en inert, lavtkokende hydrokarbon, som f.eks. heksan. Under den kjemiske dehydreringsreaksjonen bør silisiumoksydet holdes i en fuktighets- og oksygenfri atmosfære. Til oppslemmingen av silisiumoksydet tilsettes det så en lavtkokende, inert hydrokarbonoppløsning av det kjemiske dehydreringsmiddelet, som f.eks. diklordimetylsilan. Oppløsningen tilsettes langsomt til oppslemmingen. Temperaturområdene under den kjemiske dehydreringsreaksjonen kan være fra 25°C til 120°C , imidlertid kan høyere og lavere temperaturer benyttes. Fortrinnsvis er temperaturen 50°C til 70°C . Den kjemiske dehydreringsprosessen bør få forløpe inntil all fuktigheten er fjernet fra det partikkelformige bærerematerialet, dette observeres ved opphør av gassutvikling. Normalt får den kjemiske dehydreringsreaksjonen forløpe fra 30 minutter til 16 timer, fortrinnsvis 1 til 5 timer. Ved avslutning av den kjemiske dehydreringen filtreres det faste partikkelformige materialet under en nitrogenatmosfære og vaskes én eller flere ganger med et tørt, oksygenfritt, inert hydrokarbonoppløsningsmiddel. Vaske-oppløsningsmidlene, såvel som fortynningsmidlene som anvendes til fremstilling av oppslemmingen og oppløsningen av det kjemiske dehydreringsmiddelet, kan være et hvilket som helst egnet inert hydrokarbon. Eksempler på slike hydrokarboner er heptan, heksan, toluen, isopentan o.l.

De normalt hydrokarbon-oppløselige metallocenene og alumoksanene omvandles til en heterogen-understøttet katalysator ved avsetning av nevnte metallocener og alumoksaner på det dehydrerte bærerematerialet. Tilsatsrekkefølgen for metallo-

cenen og alumoksanen på bæreren kan variere. For eksempel kan metallocenen (ren eller oppløst i et egnet hydrokarbonopløsningsmiddel) først tilsettes til bærermaterialet etterfulgt av tilsats av alumoksanen; alumoksanen og metallocenen kan tilsettes til bærermaterialet samtidig; alumoksanen kan først tilsettes til bærermaterialet etterfulgt av tilsats av metallocenen. Ved en fordelaktig utførelse av foreliggende oppfinnelse tilsettes alumoksanen oppløst i et egnet inert hydrokarbonopløsningsmiddel til bærermaterialet oppslemmet i den samme eller en annen egnet hydrokarbonvæske, og deretter tilsettes metallocenen til oppslemmingen.

Behandlingen av bærermaterialet, omtalt ovenfor, gjennomføres i et inert oppløsningsmiddel. Det samme inerte oppløsningsmiddelet eller et annet inert oppløsningsmiddel anvendes også for å oppløse metallocenene og alumoksanene. Foretrukne oppløsningsmidler innbefatter mineraloljer og de forskjellige hydrokarbonene som er flytende ved reaksjonstemperaturen og hvori de individuelle bestanddelene er oppløselige. Eksempler på nyttige oppløsningsmidler innbefatter alkanene, såsom pentan, iso-pentan, heksan, heptan, oktan og nonan; cykloalkaner såsom cyklopentan og cykloheksan; og aromatiske forbindelser såsom benzen, toluen, etylbenzen og dietylbenzen. Fortrinnsvis oppslemmes bærermaterialet i toluen og metallocenen og alumoksanen oppløses i toluen før tilsats i bærermaterialet. Mengde oppløsningsmiddel som anvendes er ikke kritisk. Ikke desto mindre bør mengden som anvendes være slik at den tilveiebringer tilfredsstillende varmeoverføring bort fra katalysatorkomponentene under reaksjonen og tillater god blanding.

Den understøttede katalysatoren ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles som nevnt ved å tilsette reaktantene i det egnede oppløsningsmiddelet og fortrinnsvis toluen til oppslemmingen av bærermaterialet, fortrinnsvis silisiumoksyd oppslemmet i toluen. Bestanddelene kan tilsettes til

reaksjonsbeholderen raskt eller langsomt. Temperaturen som opprettholdes under kontakttrinnet mellom reaktantene kan variere innenfor vide grenser, f.eks. fra 0° til 100°C. Høyere eller lavere temperaturer kan også anvendes. Fortrinnsvis tilsettes alumoksanene og metallocenene til silisiumoksydet ved romtemperatur. Reaksjonen mellom alumoksanen og bærer materialet er rask, imidlertid er det ønskelig at alumoksanen holdes i kontakt med bærer materialet fra 1 time til 18 timer eller lengere. Fortrinnsvis opprettholdes reaksjonen i ca. 1 time. Reaksjonen mellom alumoksanen, metallocen og bærer materialet kan observeres på grunn av den eksoterme naturen og en fargeendring.

Hele tiden beskyttes de individuelle bestanddelene, såvel som den utvunnede katalysatorkomponenten, mot oksygen og fuktighet. Derfor må reaksjonene utføres i en oksygen- og fuktighetsfri atmosfære og produktet utvinnes i en oksygen- og fuktighetsfri atmosfære. Fortrinnsvis utføres reaksjonene derfor i nærvær av en inert tørrgass, som f.eks. nitrogen. Den utvunnede faste katalysatoren holdes i en nitrogenatmosfære.

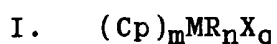
Ved avslutning av reaksjonen mellom metallocenen og alumoksanen og bæreren kan det faste materialet utvinnes ved en hvilken som helst kjent teknikk. F.eks. kan det faste materialet utvinnes fra væsken ved vakuumbfordampning eller dekantering. Det faste stoffet tørkes deretter under en strøm av ren, tørr nitrogen eller tørkes under vakuum.

Mengden av alumoksan og metallocen som med fordel anvendes ved fremstilling av den faste understøttede katalysatorkomponenten kan variere innenfor et vidt område. Konsentrasjonen av alumoksanen tilsatt til den i det vesentlige tørre bæreren kan være i området fra 0,1 til 10 millimol/g bærer, imidlertid kan større eller mindre mengder med fordel benyttes. Fortrinnsvis ligger alumoksankonsentrasjonen i området fra 0,5 til 10 millimol/g bærer og spesielt 1 til

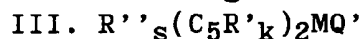
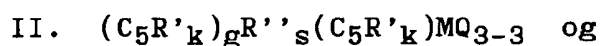
5 millimol/g bærer. Mengden metallocen tilsatt vil være slik at det tilveiebringes et molforhold mellom aluminium og overgangsmetall fra 1:1 til 100:1. Fortrinnsvis ligger forholdet i området fra 5:1 til 50:1, og mer foretrukket i området fra 10:1 til 20:1. Disse forholdene er betydelig lavere enn de som er påkrevet for det homogene systemet.

Ved foreliggende oppfinnelse anvendes minst en metallocenforbindelse ved fremstillingen av den understøttede katalysatoren. Metallocen, dvs. et cyklopentadienylid, er et metallderivat av en cyklopentadien. Metallocenene som vanligvis anvendes ved foreliggende oppfinnelse inneholder minst en cyklopentadienring. Metallet er valgt fra gruppe 4b metaller, og er fortrinnsvis titan, zirkonium, hafnium, krom og vanadium, og spesielt titan og zirkonium. Cyklopentadienylringen kan være usubstituert eller inneholde substituent, som f.eks. en hydrokarbylsubstituent. Metallocenen kan inneholde en, to eller tre cyklopentadienylringer, imidlertid er to ringer foretrukket.

De foretrukne metallocenene kan angis ved de generelle formlene:



hvor Cp er en cyklopentadienylring, M er et 4b overgangsmetall, R er en hydrokarbylgruppe eller hydrokarboksy inneholdende fra 1 til 20 karbonatomer, X er et halogen, og $m = 1-3$, $n = 0-3$, $q = 0-3$ og summen av $m+n+q$ vil være lik oksydasjonstilstanden for metallet.



hvor $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ er en cyklopentadienyl eller substituert cyklopentadienyl, hvor R' er like eller forskjellige og står for hydrogen eller en hydrokarbylrest såsom alkyl-, alkenyl-, aryl-, alkylaryl-, eller arylalkylrest inneholdende fra 1 til 20 karbonatomer eller 2 karbonatomer er sammenføyet til en $\text{C}_4\text{-C}_6$ -ring, R'' er en $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylenrest, en dialkyl-germanium- eller silisium-, eller en alkylfosfin- eller

aminrest som danner bro over to ($C_5R'_k$)-ringer, Q er en hydrokarbylrest såsom aryl-, alkyl-, alkenyl-, alkylaryl-, eller arylalkylrest inneholdende 1-20 karbonatomer, hydrokarboksyre rest inneholdende 1-20 karbonatomer eller halogen, og kan være like eller forskjellige fra hverandre, Q' er en alkylidenrest inneholdende fra 1 til 20 karbonatomer, s er 0 eller 1, g er 0, 1 eller 2, s er 0 når g er 0, k er 4 når s er 1 og k er 5 når s er 0, og M er som definert ovenfor.

Eksempler på hydrokarbylrester er metyl, etyl, propyl, butyl, amyl, isoamyl, heksyl, isobutyl, heptyl, oktyl, nonyl, decyl, cetyl, 2-etylheksyl, fenyl o.l.

Eksempler på halogenatomer innbefatter klor, brom, fluor og jod, og av disse halogenatomene er klor foretrukket.

Eksempler på hydrokarboksyrester er metoksy, etyloksy, propoksy, butoksy, amyloksy o.l.

Eksempler på alylidenrester er metyliden, etyliden og propyliden.

Illustrerende eksempler på metallocenene angitt ved formel I er dialkylmetallocener såsom bis(cyklopentadienyl)titan- dimetyl, bis(cyklopentadienyl)titan difenyl, bis(cyklopenta- dienyl)zirkoniumdimetyl, bis(cyklopentadienyl)zirkonium- difenyl, bis(cyklopentadienyl)hafniumdimetyl og -difenyl, bis(cyklopentadienyl)titan di-neopentyl, bis(cyklopenta- dienyl)zirkonium di-neopentyl, bis(cyklopentadienyl)titandi- benzyl, bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdibenzyl, bis(cyklo- pentadienyl)vanadiumdimetyl; monoalkylmetallocenene såsom bis(cyklopentadienyl)titanmetylklorid, bis(cyklopentadienyl)- titanetylklorid, bis(cyklopentadienyl)titanfenylklorid, bis(cyklopentadienyl)zirkoniummetylklorid, bis(cyklopenta- dienyl)zirkoniumetylklorid, bis(cyklopentadienyl)zirkonium- fenylklorid, bis(cyklopentadienyl)titanmetylbromid, bis- (cyklopentadienyl)metyliodid, bis(cyklopentadienyl)titanetyl-

bromid, bis(cyklopentadienyl)titanetyliodid, bis(cyklopentadienyl)titanfenylbromid, bis(cyklopentadienyl)titanfenyliodid, bis(cyklopentadienyl)zirkoniummetylbromid, bis(cyklopentadienyl)zirkoniummetyliodid, bis(cyklopentadienyl)zirkoniumetylbromid, bis(cyklopentadienyl)zirkoniumetyliodid, bis(cyklopentadienyl)zirkoniumfenylbromid, bis(cyklopentadienyl)zirkoniumfenyliodid; trialkylmetallocenene så som cyklopentadienyltitantrimetyl, cyklopentadienylzirkoniumtrifenyl og cyklopentadienylzirkoniumtrineopentyl, cyklopentadienylzirkoniumtrimetyl, cyklopentadienylhafniumtrifenyl, cyklopentadienylhafniumtrineopentyl og cyklopentadienylhafniumtrimetyl.

Illustrerende eksempler på II og II metallocener som med fordel kan anvendes ved foreliggende oppfinnelse er monocyklopentadienyltitanocener såsom pentametylcyklopentadienyltitantriklorid, pentaetylcyklopentadienyltitantriklorid, bis(pentametylcyklopentadienyl)titan difenyl, karben, representert ved formelen bis(cyklopentadienyl)titan=CH₂ og derivater av denne reagensen såsom bis(cyklopentadienyl)-Ti=CH₂·Al(CH₃)₃, (Cp₂TiCH₂)₂, Cp₂TiCH₂CH(CH₃)CH₂, Cp₂Ti-CHCH₂CH₂; substituerte bis(cyklopentadienyl)titan(IV)-forbindelser, såsom: bis(indenyl)titan difenyl eller diklorid, bis(metylcyklopentadienyl)titan difenyl eller dihalogenider; dialkyl-, trialkyl-, tetra-alkyl- og pentaalkylcyklopentadienyltitan-forbindelser, såsom bis(1,2-dimetylcyklopentadienyl)titan difenyl eller -diklorid, bis(1,2-dietylcyklopentadienyl)titan difenyl eller -diklorid og andre dihalogenid-komplekser; silisium-, fosfin-, amin- eller karbon-broholdige cyklopentadien-komplekser, såsom dimetylsilyldicyklopentadienyltitan difenyl eller -diklorid, metylfosfindicyklopentadienyltitan difenyl eller -diklorid, metylendicyklopentadienyltitan difenyl eller -diklorid og andre dihalogenid-komplekser o.l.

Illustrerende eksempler på zirkonocener av formlene II og III som med fordel kan anvendes ved foreliggende oppfinnelse

er pentametylcyklopentadienylzirkoniumtriklorid, pentaetyl-
cyklopentadienylzirkoniumtriklorid, bis(pentametylcyklopenta-
dienyl)zirkoniumdifenyl, de alkyl-substituerte cyklopenta-
dienene, såsom bis(etylcyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl,
5 bis(β -fenylpropylcyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl, bis-
(metylcyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl, bis(n-butyl-
cyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl, bis(cykloheksylmetyl-
cyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl, bis(n-oktyl-cyklopenta-
dienyl)zirkoniumdimetyl, og halogenalkyl- og dihalogenid-
10 komplekser av ovennevnte; dialkyl-, tri-alkyl-, tetra-alkyl-
og penta-alkylcyklopentadiener, såsom bis(pentametylcyklo-
pentadienyl)zirkoniumdimetyl, bis(1,2-dimetylcyklopenta-
dienyl)zirkoniumdimetyl og dihalogenid-kompleksene av
ovennevnte; silisium-, fosfor-, og karbon-broholdige
15 cyklopentadien-komplekser såsom dimetylsilyldicyklopenta-
dienylzirkoniumdimetyl eller -dihalogenid, og metylen-
cyklopentadienylzirkoniumdimetyl eller -dihalogenid, og
metylencyklopentadienylzirkoniumdimetyl eller -dihalogenid,
karbener representert ved formelen $\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$, og
20 derivater av disse forbindelsene, såsom $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$.

Bis(cyklopentadienyl)hafniumdiklorid, bis(cyklopentadienyl)-
hafniumdimetyl, bis(cyklopentadienyl)vanadiumdiklorid o.l.
er eksempler på andre metallocener.

25 Den uorganiske oksydbæreren som benyttes ved fremstillingen
av katalysatoren kan være et hvilket som helst partikkel-
formig oksyd eller blandet oksyd som beskrevet ovenfor som er
termisk eller kjemisk dehydrert, slik at det er i det
30 vesentlige fritt for absorbert fuktighet.

De spesifikke egenskapene som partikkelstørrelse, over-
flateareal, porevolum og antall overflatehydroksylgrupper
for det uorganiske oksydet er ikke kritiske for dets
35 anvendelighet ved utførelsen av oppfinnelsen. Idet slike
egenskaper imidlertid bestemmer mengden av det uorganiske
oksydet som det er ønskelig å anvende ved fremstilling av

katalysatorsammensetningene, såvel som at det påvirker egenskapene av polymeren som fremstilles ved hjelp av katalysatorsammensetningene, må disse egenskapene ofte tas i betraktning ved valg av et organisk oksyd for anvendelse ved et spesielt trekk av oppfinnelsen. Når f.eks. katalysatorsammensetningen skal benyttes i en gassfase-polymerisasjonsprosess en type prosess hvori det er kjent at partikkelstørrelsen kan varieres ved å variere partikkelstørrelsen i bæreren bør det uorganiske oksydet som anvendes ved fremstilling av katalysatorsammensetningen være et oksyd som har en partikkelstørrelse som er egnet for fremstillingen av en polymer som har den ønskede partikkelstørrelsen. Generelt oppnås optimale resultater vanligvis ved anvendelse av uorganiske oksyder som har en gjennomsnittlig partikkelstørrelse i området fra 30 til 600 mikrometer, fortrinnsvis 30 til 100 mikrometer; et overflateareal på 50 til 1000 m² pr. gram, fortrinnsvis 100 til 400 m² pr. gram; og et porevolum på 0,5 til 3 cm³ pr. gram; fortrinnsvis 0,5 til 2 cm³ pr. gram.

Polymerisasjonen kan utføres ved en oppløsnings-, oppslemmings- eller gassfaseteknikk, generelt ved en temperatur i området på 0-160°C eller høyere, og ved atmosfæretrykk, trykk under atmosfæretrykk eller over atmosfæretrykk; og konvensjonelle polymerisasjonshjelpstoffer, såsom hydrogen, kan anvendes dersom dette er ønskelig. Det er generelt foretrukket å anvende katalysatorpreparatene ved en konsentrasjon, slik at det tilveiebringes 0,000001-0,005%, mest fortrinnsvis 0,00001-0,0003 vekt-% av overgangsmetall, basert på vekten av monomeren(e), ved polymerisasjonen av etylen, alene eller med en eller flere høyere olefiner.

Ved en oppslemmings-polymerisasjonsprosess kan det anvendes trykk over eller under atmosfæretrykk og temperaturer i området 40-110°C. Ved en oppslemmings-polymerisasjon dannes en suspensjon av fast, partikkelformig polymer i et flytende polymerisasjons-medium hvortil etylen, α -olefinkomonomer,

hydrogen og katalysator tilsettes. Væsken som anvendes som polymerisasjons-medium kan være en alkan eller cykloalkan, såsom butan, pentan, heksan eller cykloheksan, eller en aromatisk hydrokarbon, såsom toluen, etylbenzen eller xylen. Mediet som anvendes bør være flytende under polymerisasjonsbetingelsene og relativt inert. Fortrinnsvis anvendes heksan eller toluen.

Ved en gassfase-polymerisasjonsprosess benyttes trykk over atmosfæretrykk og temperaturer i området 50-120°C. Gassfase-polymerisasjon kan utføres i et omrørt eller fluidisert sjikt av katalysator og produktpartikler i en trykktank, utformet slik at den tillater separasjon av produktpartikler fra uomsatte gasser. Termostatbehandlet etylen, komonomer, hydrogen og en inert, fortynnende gass såsom nitrogen, kan innføres eller resirkuleres for å holde partiklene ved en temperatur på 50-120°C. Trietylaluminium kan, om nødvendig, tilsettes som et rensemiddel for vann, oksygen og andre eventuelle forurensninger. Polymert produkt kan fjernes kontinuerlig eller semi-kontinuerlig ved en slik hastighet at det opprettholdes en konstant produktmengde i reaktoren. Etter polymerisasjon og deaktivering av katalysatoren kan produktpolymeren utvinnes ved en hvilken som helst egnet fremgangsmåte. Ved en kommersiell utførelse kan polymerproduktet utvinnes direkte fra gassfase-reaktoren, renses for gjenværende monomer ved en nitrogenspyling, og benyttes videre uten deaktivering eller katalysatorfjernelse. Polymeren som oppnås kan ekstruderes i vann og skjæres til pellets eller andre egnede findelte former. Pigmenter, antioksydanter og andre additiver, som er kjente innen teknikken, kan tilsettes til polymeren.

Molekylvekten av polymerproduktet som oppnås ifølge foreliggende oppfinnelse kan variere innenfor et vidt område, fra så lavt som 500 opptil 2.000.000 eller høyere, og fortrinnsvis fra 1.000 til 500.000.

For fremstillingen av polymert produkt som har en trang molekylvektfordeling er det foretrukket å avsette bare en metallocen på det inerte, porøse bærer materialet, og å anvende nevnte understøttede metallocen sammen med alumoksanen som polymerisasjonskatalysator.

For mange formål, såsom f.eks. ekstrudering og støpeprosesser, er det ønskelig å fremstille polyetylen som har en bred molekylvektfordeling av den unimodale og/multimodale typen. Slike polyetylen er utmerket bearbeidbarhet, dvs. de kan bearbeides ved en høyere gjennomkjøringshastighet med lavere energiforbruk og samtidig vil slike polymerer vise reduserte smeltestrømperturbasjoner. Slike polyetylen kan oppnås ved å tilveiebringe en katalysatorkomponent innbefattende minst to forskjellige metallocener, som begge har forskjellige propagerings- og termineringshastighetskonstanter for etylenpolymerisasjon. Slike hastighetskonstanter kan lett bestemmes av en gjennomsnittlig fagmann.

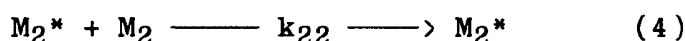
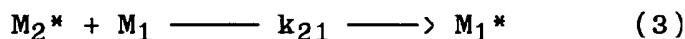
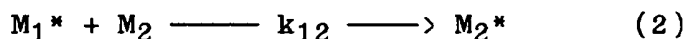
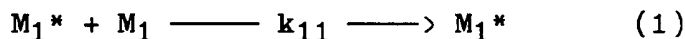
Molforholdet mellom metallocenene, som f.eks. mellom en zirkonocen og en titanocen i slike katalysatorer kan variere innenfor et bredt område, og er den eneste begrensningen på molforholdet er bredden av Mw-fordelingen eller graden av bimodalitet som er ønsket i produktpolymeren. Det er ønskelig at metallocen til metallocen-molforholdet er 1:100 til 100:1, og fortrinnsvis 1:10 til 10:1.

Med utgangspunkt i foreliggende oppfinnelse kan det fremstilles (ko)polyolefin-reaktorblandinger innbefattende polyetylen og kopolyetylen- α -olefiner. Reaktorblandingen oppnås direkte under en enkelt polymerisasjonsprosess, dvs. blandingen oppnås i en enkel reaktor ved samtidig polymerisasjon av etylen og kopolymerisasjon av etylen med en α -olefin, derved elimineres dyre blande-operasjoner. Fremgangsmåten for fremstilling av reaktorblandinger kan anvendes sammen med andre tidligere kjente blandeteknikker, f.eks. kan reaktorblandingen fremstilt i en første reaktor underkastes

ytterligere blanding i et andre trinn ved anvendelse av serie-reaktorene.

For å fremstille reaktorblandinger innbefatter den understøttede metallocenkatalysator-komponenten minst to forskjellige metallocener som begge har forskjellige komonomer-reaktivitetsforhold.

Komonomer-reaktivitetsforhold for metallocenene kan generelt finnes ved velkjente fremgangsmåter, som f.eks. beskrevet i "Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. Fineman og S. D. Ross, J. Polymer Science 5, 259 (1950) eller "Copolymerization", F. R. Mayo og C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950) som er innbefattet heri som referanse. For å bestemme reaktivitetsforhold er f.eks. den mest anvendte kopolymerisasjonsmodellen basert på følgende ligninger:



hvor M_1 står for et monomermolekyl som tilfeldig betegnes i (hvor $i = 1,2$) og M_1^* står for en voksende polymerkjede hvortil monomeren i senest er tilknyttet. k_{ij} -verdiene er hastighetskonstantene for de angitte reaksjonene. I dette tilfellet står k_{11} for hastigheten hvorved en etylenenhet innføres i en voksende polymerkjede hvori den forrige innførte monomerenheten også var etylen. Reaktivitetsforhold oppnås som: $r_1 = k_{11}/k_{12}$ og $r_2 = k_{22}/k_{21}$

hvor k_{11} , k_{12} , k_{22} og k_{21} er hastighetskonstantene for etylen (1) eller komonomer (2) tilsats til et katalysatorsete hvor den siste polymeriserte monomeren er etylen (k_{1X}) eller komonomer (2) (k_{2X}).

Siden det, ifølge foreliggende oppfinnelse, kan fremstilles polymerprodukt med høy viskositet ved en relativ høy temperatur, utgjør ikke temperaturen en begrensende parameter som ved tidligere kjente metallocen/alumoksan-katalysatorer. Katalysatorsystemene beskrevet ovenfor er derfor egnede for polymerisasjon av olefiner ved oppløsnings-, oppslemmings- eller gassfase-polymerisasjoner over et vidt område av temperatur og trykk. F.eks. kan slike temperaturer ligge i området fra -60°C til 280°C , og spesielt i området fra 0°C til 160°C . Trykkene som anvendes i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er de velkjente trykkene, f.eks. i området fra 1 til 500 atmosfærer, imidlertid kan høyere trykk anvendes.

Polymerene fremstilt ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes til fremstilling av en lang rekke gjenstander, som kjent for homopolymerer av etylen og kopolymerer av etylen og høyere α -olefiner.

I en oppslemmingsfase-polymerisasjon er alkylaluminiumrensemiddelet fortrinnsvis oppløst i et egnet oppløsningsmiddel, typisk i et inert hydrokarbonoppløsningsmiddel, såsom toluen, xylen o.l. i en molar konsentrasjon på ca. $5 \times 10^{-3}\text{M}$. Imidlertid kan større eller mindre mengder benyttes.

Foreliggende oppfinnelse skal i det følgende belyses nærmere ved hjelp av eksempler.

EKSEMPLER

I eksemplene som følger ble alumoksanen som ble anvendt fremstilt ved å tilsette 76,5 g jernsulfatheptahydrat i 4 like store porsjoner i løpet av en 2 timers periode til en raskt omrørt 2-liters rundbunnet kolbe inneholdende 1 liter av en 13,1 vekt-% oppløsning av trimetylaluminium (TMA) i toluen. Kolben ble holdt ved 50°C under en nitrogenatmosfære. Metanen som ble dannet ble kontinuerlig utluftet. Ved avslutning av tilsatsen av jernsulfatheptahydrat ble kolben

kontinuerlig omrørt og holdt ved en temperatur på 50°C i 6 timer. Reaksjonsblandingen ble avkjølt til romtemperatur og fikk sedimentere. Den klare oppløsningen inneholdende alumoksanen ble separert ved dekantering fra de uoppløselige faste stoffene.

Molekylvekter ble bestemt på en "Water's Associates Model No. 150C GPC" (gelgjennomtrengningskromatografi). Målingene ble oppnådd ved å oppløse polymerprøver i varm triklorbenzen og filtrere. GPC-forsøkene ble utført ved 145°C i triklorbenzen ved en strømming på 1,0 ml/min. ved anvendelse av styragelkolonner fra Perkin Elmer, Inc. 3,1% oppløsninger (300 mikroliter triklorbenzenoppløsning) ble injisert og det ble utført dobbeltforsøk. Integreringsparametrene ble oppnådd ved hjelp av en "Hewlett-Packard Data Module".

Katalysatorfremstilling

Katalysator A

10 g silisiumoksyd med høyt overflate-areal ("Davison 952"), dehydrert i en strøm av tørr nitrogen ved 800°C i 5 timer, ble oppslemmet med 50 cm³ toluen ved 25°C under nitrogen i en 250 cm³ rundbunnet kolbe ved anvendelse av en magnetisk rører. 25 cm³ metylalumoksan i toluen (1,03 mol/liter i aluminium) ble tilsatt dråpevis til silisiumoksydoppslemmingen i løpet av 5 minutter med kontinuerlig omrøring. Omrøringen ble fortsatt i 30 minutter samtidig som temperaturen ble holdt ved 25°C, hvorefter toluenen ble avdekantert og de faste stoffene utvunnet. Til det alumoksan-behandlede silisiumoksydet ble det i løpet av 5 minutter dråpevis og under konstant omrøring tilsatt 25 cm³ av en toluenoppløsning inneholdende 0,200 g dicyklopentadienylzirkoniumdichlorid. Oppslemmingen ble omrørt i ytterligere 1/2 time samtidig som temperaturen ble holdt ved 25°C, og deretter ble toluenen avdekantert og de faste stoffene utvunnet og tørket i vakuum i 4 timer. Det utvunnede faste stoffet var hverken oppløselig eller ekstraherbart i heksan. Analyse av katalysa-

toren viste at den inneholdt 4,5 vekt-% aluminium og 0,63 vekt-% zirkonium.

Katalysator B

5 Foreliggende katalysator skal demonstrere at anvendelsen av katalysatoren ifølge oppfinnelsen ved fremstilling av kopolyetylen med 1-buten gir mer effektiv inkorporering av 1-buten, hvilket fremgår av tettheten for polymerproduktet.

10 Fremgangsmåten for fremstilling av katalysator A ble fulgt, med det unntak at metylalumoksan-behandlingen av bærer-materialet ble utelatt. Analyse av det utvunne faste stoffet viste at det inneholdt 0,63 vekt-% zirkonium og 0 vekt-% aluminium.

Katalysator C

15 Fremgangsmåten for fremstilling av katalysator A ble fulgt, bortsett fra at 0,300 g bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl ble anvendt istedenfor bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdi-
20 kloridet. Analyse av det utvunne faste stoffet viste at det inneholdt 4,2 vekt-% aluminium og 1,1 vekt-% zirkonium.

Katalysator D

25 Fremgangsmåten for fremstilling av katalysator A ble fulgt med det unntak at 0,270 g bis(n-butyl-cyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid ble anvendt istedenfor bis(cyklopentadienyl)-zirkoniumdikloridet i katalysator A, og alle trinnene ble utført ved 80°C. Analyse av det utvunne faste stoffet viste at det inneholdt 0,61 vekt-% zirkonium og 4,3 vekt-%
30 aluminium.

Katalysator E

35 Fremgangsmåten for fremstilling av katalysator D ble fulgt, med det unntak at 0,250 g bis(n-butyl-cyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl ble anvendt istedenfor metallocendikloridet. Analyse av det utvunne faste stoffet viste at det inneholdt 0,63 vekt-% zirkonium og 4,2 vekt-% aluminium.

Katalysator F

Fremgangsmåten for fremstilling av katalysator D ble fulgt, med det unntak at 0,500 g bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid ble anvendt istedenfor metoallocenen. Analyse av et utvunnet faste stoffet viste at inneholdt 0,65 vekt-% zirkonium og 4,7 vekt-% aluminium.

Eksempel 1 polymerisasjon katalysator A

Polymerisasjon ble utført i gassfasen i en 1-liters autoklavreaktor utstyrt med en skovlerør, en ytre vannmantel for temperaturkontroll, et innløp med skillevegg og en regulert tilførsel av tørr nitrogen, etylen, hydrogen og 1-buten. Reaktoren, inneholdende 40,0 g nedmalt polystyren (10 mesh) som var tilsatt for å lette omrøring i gassfasen, ble tørket og omhyggelig utgasset ved 85°C. Som et rensemiddel ble 2,00 cm³ metylalumoksanoppløsning (0,64 mol totalt aluminium) injisert gjennom innløpet, inn i beholderen ved anvendelse av en gasstett sprøyte for å fjerne spor av oksygen og vann. Reaktorinnholdet ble omrørt ved 120 opm ved 85°C i 1 minutt ved et nitrogentrykk på 101,4 kPa. 500,0 mg katalysator A ble injisert i reaktoren og reaktoren ble satt under et trykk på 1480,4 kPa med etylen. Polymerisasjonen ble fortsatt i 10 minutter mens reaksjonsbeholderen ble holdt ved 85°C og ved et trykk på 1480,4 kPa ved konstant etylenstrøm. Reaksjonen ble stoppet ved rask avkjøling og utlufting. 12,3 g polyetylen ble utvunnet. Polyetylenen ble utvunnet ved omrøring av produktet med 1 liter diklormetan ved 40°C, filtrering og vasking med diklormetan for å utvinne det uoppløselige polyetylenproduktet fra det oppløselige polystyren-omrøringshjelpemiddelet. Polyetylenen hadde en molekylvekt på 146.000.

Eksempel 2 polymerisasjon katalysator A

Polymerisasjonen ble gjennomført som i eksempel 1 i nærvær av katalysator A, bortsett fra at 122,0 kPa hydrogen ble anbrakt

i reaktoren før etyleninjeksjonen. 13,2 g polyetylen med en molekylvekt på 29.000 ble utvunnet.

Eksempel 3 polymerisasjon katalysator A

5 Polymerisasjon ble utført som eksempel 1 i nærvær av katalysator A, bortsett fra at 13,0 cm³ (0,137 mol) 1-buten ble satt under trykk i reaktoren sammen med etylenet etter katalysatorinjeksjonen. 13,8 g polyetylen med molekylvekt 39.000 og en tetthet på 0,918 g/cm³ ble utvunnet.

Sammenligningseksempel 3A polymerisasjon katalysator B

10 Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 1 med det unntak at katalysator B ble anvendt istedenfor katalysator A. Det ble utvunnet 17,3 g polyetylen med en molekylvekt på 67.000 og en tetthet på 0,935 g/cm³. Den høyere tettheten sammen-
15 lignet med tettheten som ble oppnådd i eksempel 3 demonstrerer den mindre effektive inkorporeringen av komonomer.

Eksempel 4 polymerisasjon katalysator C

20 Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 1 med det unntak at katalysator C ble benyttet istedenfor katalysator A. 9,8 g polyetylen med en molekylvekt på 189.000 og en tetthet på 0,960 g/cm³ ble utvunnet.

Eksempel 5 polymerisasjon katalysator C

25 Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 4, bortsett fra at 13,0 cm³ 1-buten (0,123 mol) og 105,5 kPa hydrogen (1,66 millimol) ble innført etter katalysatoren sammen med etylenet. Det ble utvunnet 6,5 g polyetylen med en molekyl-
30 vekt på 41.000 og en tetthet på 0,926 g/cm³.

Eksempel 6 polymerisasjon katalysator C

35 Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 4 bortsett fra at rensemiddelt metylalumoksan var eliminert og intet annet aluminiumalkyl-rensemiddel ble injisert. Det ble utvunnet 10,2 g polyetylen med en molekylvekt på 120.000 og en tetthet på 0,960 g/cm³.

Eksempel 7 polymerisasjon katalysator D

Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 1 med det unntak at 0,6 cm³ av 25 vekt-% trietylaluminium i heksan ble anvendt istedenfor metylalumoksanoppløsningen ifølge eksempel 1, og katalysator D ble anvendt istedenfor katalysator A. Det ble utvunnet 50,4 g polyetylen med en molekylvekt på 196.000 og en tetthet på 0,958 g/cm³.

Eksempel 8 polymerisasjon katalysator D

Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 1 med det unntak at rensemiddelet, metylalumoksan, ble utelatt, katalysator D ble anvendt istedenfor katalysator A og polymerisasjonen ble stoppet etter 5 minutter. Det ble utvunnet 28,8 g polyetylen med en molekylvekt på 196.000 og en tetthet på 0,958 g/cm³.

Eksempel 9 polymerisasjon katalysator E

Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 8 ved å anvende katalysator E uten noen aluminiumforbindelse som rensemiddel. Det ble utvunnet 24,0 g polyetylen med en vektgjennomsnittlig molekylvekt på 190.000 og en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på 76.000 og en tetthet på 0,958 g/cm³.

Eksempel 10 polymerisasjon katalysator F

Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 7 bortsett fra at 0,500 g av katalysator F ble anvendt istedenfor katalysator D. Det ble utvunnet 8,1 g polyetylen med en molekylvekt på 137.000 og en tetthet på 0,960 g/cm³.

P a t e n t k r a v

1.

Understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator, k a r a k-
5 t e r i s e r t v e d at den innbefatter det under-
støttede reaksjonsproduktet av minst ett metallocen av et
metall fra gruppe 4b i den periodiske tabellen og et
alumoksan, hvor molforholdet mellom aluminium og over-
gangsmetall er i området 100:1 til 1:1, hvor produktet er
10 dannet i nærvær av bæreren, og hvor metallocenet er anvendt i
en mengde på 0,01 til 10 mmol pr. gram bærer.

2.

Understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator ifølge krav 1,
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren er et porøst,
uorganisk metalloksyd av et metall fra gruppe 2a, 3a, 4a
eller 4b.

3.

Understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator ifølge krav 2,
20 k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren er silisium-
oksyd.

4.

Understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator ifølge krav 1,
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at metallocenet er valgt
fra titan-, zirkonium- og hafnium-metallocener og blandinger
derav.

5.

Understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator ifølge krav 1,
30 k a r a k t e r i s e r t v e d at alumoksanen er metyl-
alumoksan.

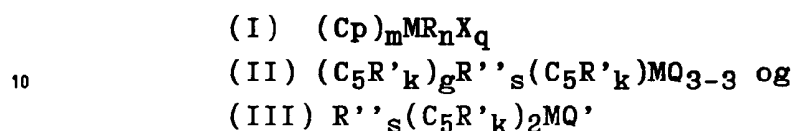
6.

35 Understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at molforholdet ligger i området fra 50:1 til 5:1.

7.

5 Understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallocenene er representert ved formelene



15 hvori Cp er en cyklopentadienylring, M er et overgangsmetall fra gruppen 4b, R er en hydrokarbylgruppe eller hydrokarboksy inneholdende fra 1 til 20 karbonatomer, X er et halogen, m = 1-3, n = 0-3, q = 0-3 og summen av m + n + q er lik oksydasjonstilstanden for M, $(C_5R'_k)$ er en cyklopentadienyl eller substituert cyklopentadienyl, R' er like eller forskjellige og står for hydrogen eller en hydrokarbylrest
 20 valgt fra alkyl-, alkenyl-, aryl-, alkylaryl- eller arylalkylrester inneholdende fra 1 til 20 karbonatomer eller 2 karbonatomer er sammenbundet slik at det dannes en C₄-C₆-ring, R'' er en C₁-C₄-alkylenrest, en dialkylgermanium-, en silisium-, en alkylfosfin- eller en aminrest som danner bro mellom to $(C_5R'_k)$ -ringer, Q er en hydrokarbylrest valgt fra
 25 aryl-, alkyl-, alkenyl-, alkylaryl- eller arylalkylrester inneholdende 1-20 karbonatomer, eller en hydrokarboksyrest inneholdende 1-20 karbonatomer eller halogen, og kan være like eller forskjellige fra hverandre, Q' er en alkylidenrest
 30 inneholdende fra 1 til 20 karbonatomer; s er 0 eller 1; g er 0, 1 eller 2; s er 0 når g er 0; k er 4 når s er 1 og k er 5 når s er 0.

8.

35 Understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallocenene er valgt fra

bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid, bis(metylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid, bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid, bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid og blandinger derav.

5 9.

10 Fremgangsmåte for fremstilling av en understøttet olefinpolymerisasjonskatalysator innbefattende det understøttede reaksjonsproduktet av minst ett metallocen av et metall fra gruppen 4b i den periodiske tabellen og et alumoksan, hvor molforholdet mellom aluminium og overgangsmetall ligger i området 100:1 til 1:1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den innbefatter tilsetning til en oppslemming av bæreren i et inert hydrokarbonoppløsningsmiddel, av en alumoksan i et
15 inert hydrokarbonoppløsningsmiddel og metallocen i en mengde på fra 0,001 til 10 mmol metallocen pr. gram bærer.

10.

20 Fremgangsmåte for fremstilling av polymerer av etylen og kopolymerer av etylen og α -olefiner eller di-olefiner, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den innbefatter at polymerisasjonen bevirkes i nærvær av understøttet katalysator omfattende det understøttede reaksjonsproduktet av minst ett metallocen av et metall fra gruppe 4b i den periodiske
25 tabellen og et alumoksan, hvor aluminium til overgangsmetallmolforholdet ligger i området 100:1 til 1:1, hvor produktet er dannet i nærvær av bæreren, og hvor metallocenet er anvendt i en mengde på 0,01 til 10 mmol pr. gram bærer.

30

35