



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **M. 159285**

(51) Int. Cl.⁴ C 08 F 4/78, 4/02, 10/00

(21) Patentsøknad nr. **814487**

(22) Inngivelsesdag 30.12.81

(24) Løpedag 30.12.81

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 01.07.82

(44) Utlegningsdag 05.09.88

(71)(73) Søker/Patenthaver **PHILLIPS PETROLEUM COMPANY,**
Fifth and Keeler,
Bartlesville, OK 74004, USA.

(72) Oppfinner **MAX PAUL MCDANIEL,**
Bartlesville, OK,
USA.

(74) Fulimektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor AS, Oslo.

(30) Prioritet begjært 31.12.80, US, nr. 221878.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE TIL FREMSTILLING AV ET KATALYSATORSYSTEM,
KATALYSATORSYSTEM OG ANVENDELSE AV ET KATALYSATOR-
SYSTEM FREMSTILT IHT. FREMGANGSMÅTEN.**

(57) Sammendrag

Et katalysatorsystem egnet til alkenpolyme-
risasjon omfatter en katalysatorkomponent bestående av
krom på et underlag av fosfatert aluminiumoksyd eller
aluminiumfosfat med lavt innhold av fosfor, og valg-
fritt en metallorganisk kokatalysator. Den resulterende
katalysator er særlig følsom for virkningene av
hydrogen som et molekylvektregulerende middel, hvil-
ket tillater at den samme katalysator kan benyttes
til fremstilling av polymerer med smelteindekser som
varierer over et vidt spektrum.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 2017521,
USA (US) patent nr. 3947433, 4219444.

Oppfinnelsen angår alkenpolymerisasjonskatalysatorer i form av krom på aluminiumoksyd.

Bårede kromoksydkatalysatorer kan anvendes til fremstilling av alkenpolymerer i en hydrokarbonoppløsning for å gi et produkt som har utmerkede egenskaper i mange henseender. Bårede kromoksydkatalysatorer kan også anvendes til fremstilling av alkenpolymerer i et oppslemmingssystem hvor polymeren fremstilles i form av små partikler av fast materiale suspendert i et fortynningsmiddel. Denne prosess, som ofte betegnes som en partikkelformprosess, har den fordel at den er mindre komplisert. Visse styringsoperasjoner som med letthet kan utføres i oppløsningsprosessen, er imidlertid adskillig vanskeligere i partikkelformprosessen. I oppløsningsprosessen kan for eksempel styring av molekylvekten oppnås ved forandring i temperaturen, idet lavere molekylvekt (høyere smelteindeks) fås ved høyere temperatur. I oppslemmingsprosessen er imidlertid denne teknikk av natur begrenset, idet ethvert forsøk på å øke smelteindeksen i nevneverdig grad ved å øke temperaturen vil få polymeren til å gå i oppløsning og således spolere hele oppslemmings- eller partikkelformprosessen. Videre er det ofte ønskelig å ha en polymer med en bredere molekylvektfordeling enn den som normalt oppnås i oppslemmings- eller partikkelformprosessen.

Det er en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en katalysator som kan gi en polymer med både høy smelteindeks og bred molekylvektfordeling.

Det er videre en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en katalysator som av natur produserer polymer med høy molekylvekt, og som er særlig følsom overfor molekylvektregulerende midler, slik at en enkelt katalysator kan produsere et fullstendig spektrum av polymerer hva smelteindeks angår.

Det er videre en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en katalysator som er egnet til bruk i oppslemmingspolymerisasjonssystemer, og det er nok en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en katalysator som kan gi en polymer som er egnet til formblåsing, film og andre anvendelser som krever moderat til forholdsvis høy smelteindeks, og har i det minste en relativt vid molekylvektfordeling.

Oppfinnelsen går således ut på en fremgangsmåte som angitt

159285

2

i krav 1. Videre går oppfinnelsen ut på et katalysatorsystem som angitt i krav 14 og en anvendelse av et katalysatorsystem som angitt i krav 15.

I den første utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse er bæreren for katalysatoren ifølge oppfinnelsen et fosfatert aluminiumoksydholdig materiale. Aluminiumoksydet kan fosfateres ved tilsetning av fosfateringsmiddelet til enten aluminiumoksydhydrogelen eller -xerogelen. I den annen utførelsesform av oppfinnelsen blir et aluminiumfosfat med et lavt fosfor/aluminium-forhold behandlet på samme måte med fosfateringsmiddelet for å meddele ytterligere fosfat til overflaten. Aluminiumfosfatet med lavt fosforinnhold vil ha et atomforhold mellom fosfor og aluminium i området fra 0,02:1 til 0,6:1 og generelt på mindre enn 0,4:1.

Skjønt aluminiumfosfat med lavt fosforinnhold for letthets skyld kan anses som en blanding av aluminiumfosfat og aluminiumoksyd, er det i virkeligheten ikke noen blanding, men snarere en gel med et nettverk hvor treverdige PO_4 -grupper er erstattet med treverdige AlO_3 -grupper. Ved de meget lave forhold er det selvsagt hovedsakelig aluminiumoksyd.

Med enten aluminiumoksyd eller aluminiumfosfat med lavt fosforinnhold kan det være ønskelig å danne hydrogelen i nærvær av 1-30 molprosent av en borforbindelse såsom borsyre, regnet på mol aluminiumoksyd eller aluminiumfosfat. Aluminiumoksydet kan også inneholde små mengder av andre ingredienser som ikke virker ugunstig inn på kvaliteten av den endelige katalysator, men er stort sett rent aluminiumoksyd. På samme måte kan aluminiumfosfatet med lavt fosforinnhold inneholde andre ingredienser som ikke virker ugunstig inn på kvaliteten av den endelige katalysator, men generelt er det hovedsakelig aluminiumfosfat med lavt fosforinnhold.

Det er funnet fra arbeid med aluminiumfosfat at de beste polymeregenskaper, såsom høy smelteindeks, høy tetthet, god motstand mot miljøforårsaket spenningssprekkdannelse (environmental stress crack resistance, ESCR), oppnås ved bruk av et høyt P/Al-forhold, dvs. ca. 0,8. Overflatearealet og porevolumet er imidlertid optimale ved et lavere P/Al-forhold, dvs. ca. 0,4, pga. sintring ved de høyere forhold. Den foreliggende oppfinnelse gjør

det mulig å ha den gode fysiske stabilitet av en bærer med et lavt P/Al-forhold, da størstedelen av bæreren er enten rent aluminiumoksyd eller aluminiumfosfat med lavt P/Al-forhold, og likevel ha den gode katalytiske virkning av det høye forhold pga. det høye innhold av fosfor på overflaten.

Hva angår fosfatering av en hydrogel er det foretrukket at vannet fjernes etter fosfateringen for å omdanne hydrogelen til en xerogel ved azeotrop destillasjon eller vasking med en vannblandbar væske. En hvilken som helst vannblandbar væske som er virksom mht. å bidra til å fjerne vannet, kan anvendes. Generelt er slike væsker forholdsvis flyktige, oksygenholdige, organiske forbindelser med relativt lav overflatespenning. Eksempler på klasser av slike forbindelser er alkoholer, ketoner og estere. Særlig egnet er alkoholer såsom isoamylalkohol og estere såsom etylacetat. Når en xerogel fosfateres, foretrekkes det at den omdannes til xerogelen fra hydrogelen på samme måte, særlig hvis den er et aluminiumfosfat med lavt innhold av fosfor.

Enten startmaterialet er aluminiumoksyd eller aluminiumfosfat med lavt fosforinnhold, benytter den foreliggende oppfinnelse seg av at enkelte egenskaper såsom overflateareal favoriseres ved høyt aluminiumoksydinnhold, mens andre, f.eks. smelteindekspotensialet, favoriseres ved høyt fosfatinnhold. Ved å gi overflaten av aluminiumoksydet eller aluminiumfosfatet med lavt fosforinnhold et fosfatlag er det mulig å dra fordel av begge tendenser.

Aluminiumoksydet kan fremstilles slik det er kjent innen faget, for eksempel ved omsetting av natriumaluminat, som er basisk, med aluminiumsulfat, som er surt, ved nøytralisering av et aluminiumsalt med en base såsom ammoniakk eller ammoniumhydroksyd, eller ved flammehydrolyse.

Aluminiumfosfatet med lavt fosforinnhold kan også fremstilles ved metoder som er velkjent i faget slik det er beskrevet i US-PS 4 219 444, hvor et aluminiumsalt kombineres med en kilde til fosfationer (utilstrekkelig til å gi et høyt fosforforhold) og nøytraliseres med en base, eller ved kombinasjon av et aluminiumalkoksyd med fosforsyre (utilstrekkelig til å gi et høyt fosforforhold) som gir en xerogel direkte, slik det er beskrevet i US-PS 3 904 550.

159285

4

Aluminiumfosfatet med lavt innhold av fosfor fremstilles fortrinnsvis ved anvendelse av et aluminiumsalt som smelter, idet kilden til fosfationene kombineres med smelten og deretter nøytraliseres for å gi hydrogelen. Generelt blir de salter som har et tilstrekkelig lavt smeltepunkt, hydratisert. Ortofosforsyre og monoammonium-dihydrogenfosfat er foretrukne kilder til fosfationer. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ er et særlig foretrukket aluminiumsalt. Som en variasjon av dette kan en meget konsentrert, sirupslignende masse av et oppløselig aluminiumsalt i 20 vektprosent eller mindre tilsatt vann anvendes i stedet for smelten. Stort sett blir således aluminiumsaltet og kilden til ortofosfationer kombinert i en konsentrert masse og nøytralisert. Nøytraliseringsprosessen kan finne sted ved anvendelse av tilstrekkelig base til å fremtvinge dannelsen av gelen, i hvilket tilfelle gelen fremkommer ved en høy pH-verdi, generelt over 5, fortrinnsvis 6-7 eller høyere (f.eks. ved hurtig tilsetning av den siste tredjedel av nøytraliseringsmiddelet). Alternativt kan bare 60-70 prosent av den mengde base som er nødvendig for nøytralisering, anvendes og den konsentrerte masse tillates å stå til gelering inntreffer spontant ved lav pH-verdi etter 1 min - 48 timer.

Det fosfaterende middel kan være en hvilken som helst kilde til fosfationer, fortrinnsvis ortofosforsyre. Alternativt kan et ortofosfat såsom et monoammonium-dihydrogenfosfat eller diammoniumhydrogenfosfat anvendes. Alternativt kan en fosforforbindelse som kan fordampes, f.eks. POCl_3 (fosforylklorid) eller PCl_3 (fosfortriklorid), anvendes ved behandling av en xerogel. Når en aluminiumoksyd-xerogel fosfateres, blir imidlertid behandlingen fortrinnsvis utført ved dannelsen av en oppslemming av bæreren og kilden til fosfationer, f.eks. ortofosforsyre, i et fortynningsmiddel såsom vann.

Fosfateringsmiddelet kan innlemmes i en organisk, vannblanding som anvendes til behandling av enten en hydrogel eller en xerogel. Dersom startmaterialet er en hydrogel, bevirker organisk væske/fosfateringsmiddel-sammensetningen både omsetningen av hydrogelen til en xerogel og fosfateringen. Hvis der nærmere bestemt anvendes en hydrogel, kan hydrogelen vaskes med vann, deretter med en organisk væske såsom isoamylalkohol inneholdende fosfateringsmiddelet, f.eks. fosforsyre, og deretter

filtreres og oppløsningsmiddelet tillates å fordampe.

Fosfateringsmiddelet anvendes fortrinnsvis i en slik mengde for reaksjonen med aluminiumoksyd eller aluminiumfosfatet med lavt fosforinnhold at det gir et P/Al-atomforhold av reaksjonsproduktet på overflaten som ligger i området 0,2:1 - 2:1, fortrinnsvis 0,6:1 - 0,9:1. I praksis er det imidlertid mulig å anvende så meget fosfateringsmiddel som ønskelig, idet overskuddet ganske enkelt vaskes bort etter at fosfateringsbehandlingen er fullstendig. Fosfateringsbehandlingen utføres generelt ved en temperatur på 15-500°C, fortrinnsvis fra værelsetemperatur til kokepunktet av oppløsningsmiddelet dersom en fosfatoppløsning anvendes, eller ca. 200°C dersom en damp anvendes, og i en tid på 1 min - 2 timer, fortrinnsvis 2-30 min.

Fosforkomponenten tilsettes i en mengde som gir 0,1-20, fortrinnsvis 1-10 molprosent av den fosforforbindelse som innlemmes, regnet på det samlede antall mol av aluminiumoksyd eller aluminiumfosfat med lavt innhold av fosfor. Helst innlemmes der ca. 1-5 atomprosent, hvilket svarer til ca. 1-5 fosforatomer pr. kromatom, særlig når den foretrukke mengde på 1 vektprosent krom regnet på vekten av den silikaholdige bærer anvendes. Generelt ligger antallet fosforatomer pr. kromatom i området 0,1-20, fortrinnsvis 1-10. Regnet på overflatearealet foreligger fosforforbindelsen fra fosfateringsmiddelet i en mengde som er tilstrekkelig til å gi ca. 0,005-1, fortrinnsvis ca. 0,01-0,5 mg P pr. m² aluminiumoksyd eller aluminiumfosfat med lavt fosforinnhold som målt ved BET-nitrogensorpsjon.

Kromforbindelsen kan være en hvilken som helst forbindelse som foreligger i eller kan omdannes til seksverdig tilstand og kan innføres på et hvilket som helst tidspunkt før aktiveringen. Katalysatoren inneholder krom i en mengde som generelt ligger i området 0,001-10, fortrinnsvis 0,1-5, helst ca. 1 vektprosent regnet på vekten av den tørkede fosfatbærer. Da der ikke forekommer noen vesentlig vektendring ved aktiveringen, vil disse vektforhold også gjelde for gelen etter aktivering. Kromforbindelsen kan innlemmes slik det er kjent i faget. For eksempel kan en hydrokarbonoppløsning av et materiale såsom tertiært butylkromat anvendes til impregnering av xerogelen, eller en vandig oppløsning av en kromforbindelse såsom CrO₃ (krom-

trioksyd), kromacetat eller kromnitrat kan tilsettes hydrogelen før tørking, eller krommet kan samutfelles sammen med aluminiumoksydet eller aluminiumfosfatet med lavt fosforinnhold. I alminnelighet foretrekkes det å fosfatere aluminiumoksydet før kromkomponenten tilsettes. Aller helst varmes det fosfaterte underlag opp før tilsetningen av krommet. I den foretrukne utførelsesform blir således underlaget varmet opp to ganger, første gang etter at fosforet er tilsatt og på ny etter at krommet er tilsatt, for å aktivere katalysatoren for polymerisasjon.

Aktiveringen av den kromholdige katalysator kan utføres ved en lavere temperatur enn den som generelt er nødvendig for aktivering av silikabaserte kromkatalysatorer. Temperaturer på 150-800°C, fortrinnsvis 300-800°C, helst 300-600°C er egnet. Den aktiverende omgivelse kan være en hvilken som helst oksyderende omgivelse, men av bekvemmelighetshensyn er den generelt luft. Tider på 1 min - 48 timer, fortrinnsvis 0,5-10 timer er egnet. Lignende tider og temperaturer kan anvendes for oppvarming av det fosfaterte underlag dersom denne utføres før tilsetning av krom. I dette tidligere oppvarmingstrinn kan omgivelsen være enten den samme som ved den etterfølgende aktivering, eller den kan være en inert omgivelse såsom nitrogen eller en reduserende omgivelse såsom karbonmonoksyd. Dersom fosfateringsmiddelet inneholder halogenid, f.eks. POCl_3 , kan en dampbehandling før aktivering være nyttig for fjerning av halogenidet.

Katalysatoren ifølge oppfinnelsen kan anvendes i samband med en kokatalysator om ønskelig. Egnede kokatalysatorer omfatter aluminium- og boralkyler. De mest foretrukne borforbindelser er trihydrokarbylborforbindelser, særlig tri-n-butylboran, tripropylboran og trietylboran (TEB). Andre egnede borforbindelser omfatter stort sett trialkylborforbindelser, særlig de som har alkylgrupper med 1-12 karbonatomer, fortrinnsvis 2-5 karbonatomer, triarylborforbindelser såsom trifenylboran, boralkoksyder såsom $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ og halogenerte alkylborforbindelser såsom $\text{BC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$. Egnede aluminiumalkyler omfatter R_3Al -, R_2AlX - og RAlX_2 -forbindelser hvor R er et hydrokarbylradikal med 1-12 karbonatomer og X er et halogen, fortrinnsvis klor. Trietylaluminium- og dietylaluminiumklorid er

særlig egnet.

Kokatalysatoren anvendes i en mengde på 0,5-25, fortrinnsvis 2-10 deler pr. million (ppm) regnet på oppløsningsmiddelet eller fortynningsmiddelet i systemer hvor slike midler anvendes, og regnet på det samlede reaktorinnhold i systemer som ikke anvender oppløsnings- eller fortynningsmidler. Regnet på krommet i katalysatoren anvendes den i en mengde som gir fra 0,1 til 3, fortrinnsvis fra 0,3 til 2 ganger så meget bor som krom, regnet på vekt. Regnet på boratomer pr. kromatom, vil mengden av kokatalysator som anvendes, gi ca. 0,5-14, fortrinnsvis 1,5-10, boratomer pr. kromatom. Bor-kokatalysatorene gir polymer med høyere tetthet enn aluminium-kokatalysatorer eller katalysatorsystemer uten kokatalysator.

Kokatalysatoren kan enten for-blandes med katalysatoren eller innføres i reaktoren som en separat strøm, og det siste er den foretrukke fremgangsmåte.

Den endelige katalysator kan selvsagt anvendes sammen med eller inneholde andre ingredienser som ikke virker ugunstig inn på dens ytelse, f.eks. andre kokatalysatorer, antistatiske hjelpe-midler i polymerisasjonssonen og andre vanlige ingredienser.

Katalysatoren ifølge oppfinnelsen kan anvendes til polymerisasjon av minst ett mono-1-alken inneholdende 2-8 karbonatomer pr. molekyl, fortrinnsvis eten, propen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen og 1-okten. Oppfinnelsen er særlig anvendelig til fremstilling av eten-homopolymerer og -kopolymerer fra blandinger av eten og 0,5-20 molprosent av en eller flere komonomerer valgt fra 1-alkener med 3-8 karbonatomer pr. molekyl. Eksempler på slike komonomerer omfatter alifatiske 1-alkener, f.eks. propen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen, 1-okten og andre høyere alkener og konjugerte og ikke-konjugerte dialkener, f.eks. 1,3-butadien, isopren, piper-rylen, 2,3-dimetyl-1,3-butadien, 1,4-pentadien, 1,7-heksadien og andre slike dialkener og blandinger derav. Eten-kopolymerer utgjør fortrinnsvis minst 90, helst 97-99,6 vektprosent polymeriserte etenenheter. Propen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen og 1-okten er særlig foretrukne komonomerer til bruk med eten. Alternativt kan 0,001-0,3 molprosent av den samme komonomer anvendes med eten for å gi en hovedsakelig eten-homopolymer som har høyere smelteindeks.

Polymerene kan fremstilles fra katalysatoren ifølge oppfinnelsen ved oppløsningspolymerisasjons-, oppslemmingspolymerisasjons- og gassfasepolymerisasjons-teknikker ved anvendelse av vanlig utstyr og berøringsprosesser. Berøring av monomeren eller monomerene med katalysatoren kan utføres på en hvilken som helst måte som er kjent innen faget for faste katalysatorer. En bekvem måte er å suspendere katalysatoren i det organiske medium og agitere blandingen for å holde katalysatoren i suspensjon gjennom hele polymerisasjonsprosessen. Andre kjente berøringsmetoder såsom fluidisert skikt, graviterende skikt og fast skikt kan også anvendes. Katalysatoren ifølge oppfinnelsen kan anvendes til fremstilling av etenpolymerer i en partikkelformprosess som beskrevet i US-PS 3 624 063.

Katalysatoren ifølge oppfinnelsen er særlig egnet til bruk ved oppslemmingspolymerisasjon. Denne prosess utføres generelt i et inert fortynningsmiddel (medium), f.eks. et alkan, sykloalkan eller aromatisk hydrokarbon. For hovedsakelig etenpolymerer anvendes der en temperatur på 66-110°C. Trykkene i partikkelformprosessen kan variere fra ca. 0,76 til 4,8 MPa eller høyere. Katalysatoren holdes i suspensjon og bringes i berøring med monomeren eller monomerene ved tilstrekkelig høyt trykk til å holde mediet og i det minste en del av monomeren eller monomerene i den flytende fase. Mediet og temperaturen velges slik at polymeren fremstilles som faste partikler og utvinnes i denne form. Ved oppslemmingspolymerisasjon av etenhomopolymer- og overveiende etenkopolymer-systemer er det praktisk oppnåelige temperaturområde 93-110°C, og industrielle systemer drives så nær det maksimale som mulig, dvs. ved 107°C $\pm$ 3°C, for at der skal fås høyest mulig smelteindeks uten at polymeren går i oppløsning. Katalysatoren ifølge den foreliggende oppfinnelse tillater drift ved den nedre ende av dette temperaturområde, dvs. 96°C $\pm$ 3°C, i systemer som vanligvis drives på 107°C. Den lavere temperatur gir et relativt høyere partialtrykk for monomeren, hvilket gir høyere aktivitet.

Katalysatorkonsentrasjonene kan være slik at katalysatorinnholdet varierer fra 0,001 til ca. 1 vektprosent, regnet på vekten av reaktorinnholdet.

Når hydrogen anvendes i tidligere kjent teknikk, blir det generelt anvendt ved trykk på inntil 0,8 MPa, fortrinnsvis innen området 0,14-0,48 MPa. Lignende mengder kan anvendes i henhold til den foreliggende oppfinnelse, skjønt mindre mengder iblant blir foretrukket pga. følsomheten av dette katalysatorsystem overfor virkningene av hydrogen.

Nærværet av komonomer har en tilbøyelighet til å øke smelteindeksen mer enn det skulle ventes. Følgelig kan anvendelsen av bare en liten mengde komonomer, f.eks. 0,001-0,3, fortrinnsvis 0,01-0,1, molprosent i matningsmaterialet benyttes til å gi en polymer som hovedsakelig er en homopolymer, men har øket smelteindeks.

Hvert forsøk i alle de følgende eksempler ble utført i en ren, tørr, luftfri, omrørt reaktor av rustfritt stål med en kapasitet på ca. 2 liter. Ca. 600 g isobutan ble anvendt som fortynningsmiddel i hvert forsøk, mens katalysatortilførselen varierte fra ca. 0,03 til ca. 0,8 g. Reaktoren med innhold ble varmet opp til den ønskede driftstemperatur, eten ble ført inn under trykk for å gi et trykk på ca. 3,9 MPa, og forsøket ble startet med en gang, da katalysatorene i motsetning til de tilsvarende kromoksyd/silika-katalysatorer ikke har noen induksjonsperiode. Etentrykket ble opprettholdt under forsøket ved tilførsel av ytterligere eten etter behov fra et reservoar.

Hvert forsøk ble avsluttet ved at etenstrømmen ble stanset og det gassholdige innhold i reaktoren luftet ut til en avbrenningsledning for avhending. Polymeren ble utvunnet, tørket og veidd for bestemmelse av katalysatorproduktivitet som er uttrykt i g polyeten pr. g katalysator. TEB betyr trietylboran.

Eksempel I

I dette eksempel ble en fosfaterert aluminiumoksydkatalysator fremstilt som følger: 100 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ble kombinert med 500 ml vann. Til dette ble der tilsatt 60 ml konsentrert ammoniumhydroksyd for å gi en pH-verdi på 8, hvor der ble dannet hydratisert aluminiumoksyd. Deretter ble 15 ml H_3PO_4 i 100 ml vann tilsatt som fosfateringsmiddelet. pH-verdien var da lavere enn 4. Deretter ble 5 ml konsentrert ammoniumhydroksyd tilsatt for å bringe pH-verdien tilbake på nøytral. Bunnfallet ble filtrert,

azeotroptørket med isoamylalkohol og impregnert med tilstrekkelig kromacetat i metanol til å gi 1 vektprosent krom regnet på vekten av det endelige aktiverte aluminiumoksyd. Dette er forsøk 2 i den etterfølgende tabell.

Sammenligningsforsøk 1 ble utført på stort sett samme måte, men med den forskjell at der ikke ble anvendt noen fosforsyre.

Resultatene var som følger:

Forsøk nr.	Katalysator	Produktivitet (1)	Forsøks- tid, min.	MI (2)	HLMI (3)	HLMI/MI	Kokatalysator
1	Al ₂ O ₃ (4)	1340	60	0	0	-	8 ppm TEB
2	Al ₂ O ₃ /PO ₄ (5)	2425	60	0,81	172	213	8 ppm TEB

(1) Gram polymer pr. gram katalysator for hele forsøks tiden som var 60 min.

(2) Smelteindeks som bestemt ved ASTM D1238-65T, betingelse E.

(3) Smelteindeks ved høy belastning som bestemt ved ASTM D1238-65T, betingelse F.

(4) Aktivert i luft ved 700°C.

(5) Aktivert i luft ved 500°C.

Sammenligningsprøven ble aktivert ved 700°C sammenlignet med 500°C for oppfinnellesforsøket. Dersom sammenligningsprøven var blitt aktivert ved 500°C på samme måte som i oppfinnellesforsøket, ville den ikke ha produsert så gode resultater som den gjorde, men ville bare så vidt ha vært brukbar. Dette viser ytterligere fordelene med oppfinnelsen, nemlig at en bemerkelsesverdige forbedring både i produktivitet og smelteindeks ble oppnådd, selv om en mindre gunstig aktiveringstemperatur ble anvendt.

Eksempel IA

I likhet med eksempel I viser dette eksempel fosfatering av hydrogelen i et vandig medium. I dette eksempel ble 79,8 g aluminiumsulfat, Al₂(SO₄)₃·16H₂O, kombinert med 2,38 g kromnitrat, Cr(NO₃)₃·9H₂O, i vann for å gi et endelig volum på 125 ml. Denne oppløsning ble dryppet inn i et overskudd av konsentrert ammoniumhydroksyd inneholdende litt ammoniumkarbonat. Etterpå ble ammoniumhydroksydet tillatt å renne av gelen, og gelen ble vasket i vann flere ganger. Tilslutt ble

den vasket i ca. 1 liter varmt vann som hadde fått tilsatt 13,8 ml fosforsyre. Gelen ble filtrert, vasket to ganger med isopropylalkohol, tørket og aktivert ved 600°C i luft i 5 timer. I et etenpolymerisasjonsforsøk som ble utført med 4 ppm TEB-kokatalysator, ble der oppnådd en produktivitet på 3510 g/g i løpet av 44 min. Smelteindeksen ble ikke bestemt.

Eksempel II

I dette eksempel ble 8 g flammebehandlet aluminiumoksyd (solgt under handelsnavnet DeGussa) oppslemmet i 200 ml isopropylalkohol, og 6 ml ortofosforsyre ble tilsatt. Oppslemmingen ble varmet opp til ca. 40°C og holdt der i 15 min. Den ble deretter vasket i isopropylalkohol, tørket og kalsinert i luft ved 500°C i 3 timer. Dikumenkrom ble tilsatt i en mengde som var tilstrekkelig til å skaffe 1 vektprosent krom regnet på den tørre katalysator, og oppslemmingen ble kalsinert igjen ved 500°C i luft for omdannelse av i det minste en del av krommet til seksverdig tilstand. Produktiviteten var 2060 i løpet av 60 min med 8 ppm TEB. Smelteindeksen var 0,02, og HLMI/MI-forholdet var 672.

Dette eksempel viser at fosfatbehandlingen kan utføres på en xerogel.

Eksempel III

To forsøk ble utført ved anvendelse av en gel med lavt fosforinnhold. Fremgangsmåten som ble anvendt til fremstilling av gelen med lavt fosforinnhold, var som følger: Hydratisert aluminiumnitrat (1/4 mol) ble varmet opp til det smeltet og kombinert med 7,2 g ammoniumdihydrogenfosfat. En meget liten mengde vann ble tilsatt for å gi 100 ml, og blandingen ble deretter nøytralisert med 54 ml konsentrert ammoniumhydroksyd for å danne gelen. Gelen ble vasket med 4 l varmt vann. Gelen ble deretter delt i to deler, hver med et fosfor/aluminiumforhold på 0,2. Den første del (sammenligningsprøve) ble vasket med 4 l isopropanol, tørket og impregnert med tertiært butylkromat i en mengde som var tilstrekkelig til å gi 1 vektprosent krom regnet på vekten av den tørre gel, og kalsinert ved 700°C. Den ble brukt sammen med 8 ppm TEB og gav 3270 g/g produktivitet i løpet av 60 min. Smelteindeksen var 0,0 og HLMI

var 0,77.

I det andre forsøk (oppfinnellesforsøk) ble den samme hydrogel anvendt, men med den forskjell at der i det siste vaske-trinn med isopropylalkohol ble anvendt alkohol inneholdende tilstrekkelig fosforsyre til å forandre fosfor/aluminium-forholdet til 0,8 (10 ml) totalt, dvs. ikke bare på overflaten. Men den gjenvunne fosforsyre/alkohol-oppløsning forble sur, hvilket tydet på at ikke all fosforsyren hadde reagert, og at derfor bare overflaten var blitt forbedret (upgraded). Gelen ble tørket, impregnert med tertiært butylkromat, kalsinert som før og anvendt med 8 ppm TEB. Produktiviteten var 3505 g/g i 35 min (bare litt over halvparten av den tid som ble anvendt for sammenligningsprøven), HLMI var 136, smelteindeksen var 0,92 og HLMI/MI-forholdet var 148.

Dette eksempel viser at aluminiumfosfat med lavt fosforinnhold kan fosfateres så vel som aluminiumoksyd. HLMI øket fra 0,77 til 136, dvs. over 17 000 %, og aktiviteten ble også sterkt forbedret.

Den følgende del av beskrivelsen omfatter foretrukne utførelsesformer oppstilt punktvis.

1. Utførelsesform av en fremgangsmåte til fremstilling av et katalysatorsystem, hvor

(a) en aluminiumoksydgel behandles med et fosfateringsmiddel og den således behandlede gel aktiveres i en oksyderende atmosfære ved høy temperatur, idet den nevnte gel enten er samutfelt med en kromforbindelse eller en kromforbindelse er tilsatt gelen før aktiveringen, og eventuelt

(b) en metallorganisk kokatalysator kombineres med den således aktiverte katalysator.

2. Utførelsesform som angitt i punkt 1, hvor fosfateringsmiddelet er fosforsyre og innlemmes i en mengde på 1-5 atomprosent, regnet på det samlede antall mol aluminium.

3. Utførelsesform som angitt i punkt 1, hvor kokatalysatoren er tri-n-butylboran.

4. Utførelsesform som angitt i punkt 1, hvor kromforbindelsen foreligger i en mengde på 0,1-5 vektprosent krom regnet på vekten av gelen etter aktiveringen.

5. Utførelsesform som angitt i punkt 1, hvor aktiveringen utføres i luft i 1 min - 48 timer ved 150-800°C.

6. Utførelsesform som angitt i punkt 1, hvor aluminium-oksydgelen hovedsakelig består av aluminiumoksyd.

7. Utførelsesform som angitt i punkt 1, hvor kokatalysatoren er trietylboran.

8. Utførelsesform som angitt i punkt 1, hvor fosfateringsmiddelet er ortofosforsyre og den nevnte fosforsyre anvendes i en mengde som gir 0,01-0,5 mg fosfor pr. m² overflateareal av aluminiumoksydet etter at dette er omdannet fra en hydrogel til en xerogel og den nevnte kokatalysator er enten trietylboran, tripropylboran eller tri-n-betylboran.

9. Utførelsesform som angitt i punkt 1, hvor aluminium-oksydgelen behandles med fosfateringsmiddelet på xerogelstadiet, hvorefter kromforbindelsen tilsettes og den kromholdige xerogel aktiveres i luft i et tidsrom på 1 min - 48 timer ved en temperatur på 150-800°C.

10. Utførelsesform som angitt i punkt 1, hvor aluminium-oksydgelen behandles med fosfateringsmiddelet på hydrogelstadiet, kromforbindelsen tilsettes den resulterende behandlede hydrogel, hydrogelen omdannes til en xerogel ved azeotropdrying eller vasking med en vannblandbar organisk væske før aktiveringen, og aktiveringen utføres i luft i en periode på 1 min - 48 timer ved en temperatur på 150-800°C.

11. Utførelsesform som angitt i punkt 10, hvor fosfateringsmiddelet er ortofosforsyre.

12. Utførelsesform som angitt i punkt 11, hvor behandlingen utføres ved anvendelse av fosforsyre i en mengde som gir 0,01-0,5 mg fosfor pr. m² overflateareale av aluminium-oksyd-xerogelen, og krommet foreligger i en mengde på 0,1-5 vektprosent regnet på vekten av xerogelen.

13. Utførelsesform som angitt i punkt 12, hvor kokatalysatoren er enten trietylboran, tripropylboran eller tri-n-betylboran.

14. Katalysator fremstilt som angitt i punkt 13.

15. Katalysator fremstilt som angitt i punkt 1.

16. Katalysatorsystem omfattende:

(a) en katalysator omfattende krom på et underlag av fosfatert aluminiumoksydgel og

(b) en metallorganisk kokatalysator.

17. Polymerisasjonsprosess som omfatter å bringe minst ett mono-1-alken med 2-8 karbonatomer pr. molekyl i berøring med katalysatoren ifølge punkt 16 under polymerisasjonsbetingelser og utvinning av en polymer.

18. Prosess som angitt i punkt 17, hvor alkenet velges fra eten, propen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen og 1-okten.

19. Prosess som angitt i punkt 18, hvor alkenet omfatter eten.

20. Prosess som angitt i punkt 17, hvor hydrogen tilsettes til en reaksjonssone inneholdende den nevnte mono-1-alken for å øke polymerens smelteindeks.

21. Prosess som angitt i punkt 17, hvor polymeren er en eten-homopolymer eller -kopolymer med 97-99,6 vektprosent polymeriserte etenenheter.

22. Polymerisasjonsprosess hvor minst ett mono-1-alken med 2-8 karbonatomer pr. molekyl bringes i berøring med en katalysator som er fremstilt ved at en aluminiumoksydgel behandles med et fosfateringsmiddel og den således behandlede gel aktiveres i en oksyderende atmosfære ved høy temperatur, idet der med gelen enten er samutfelt en kromforbindelse eller en kromforbindelse er tilsatt til gelen før aktiveringen, og en polymer utvinnes.

23. Prosess som angitt i punkt 22, hvor aluminiumoksydgelen behandles med fosforsyre på hydrogelstadiet, krom tilsettes til den resulterende behandlede hydrogel og hydrogelen omdannes til en xerogel ved azeotroptørking eller vasking med en vannblandbar, organisk væske og deretter aktiveres i luft i 1 min - 48 timer ved en temperatur på 150-800°C, idet kromforbindelsen tilsettes i en mengde som er tilstrekkelig til å gi 0,1-5 vektprosent krom regnet på vekten av xerogelen.

24. Prosess som angitt i punkt 23, hvor en metallorganisk kokatalysator foreligger i en mengde som er tilstrekkelig til å gi 0,1-3 ganger så mye metall fra kokatalysatoren som fra krom, regnet på vekt.

25. Prosess som angitt i punkt 23, hvor minst ett mono-1-alken velges fra eten, propen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen og 1-okten.

26. Prosess som angitt i punkt 25, hvor minst ett mono-1-alken omfatter eten.

27. Prosess som angitt i punkt 25, hvor en metallorganisk kokatalysator tilsettes til en reaksjonssone inneholdende det nevnte mono-1-alken og hydrogen tilsettes til reaksjons-sonen for å øke polymerens smelteindeks.

28. Prosess som angitt i punkt 25, hvor matningsmate-rialet omfatter eten og 0,5-20 molprosent komonomer for å gi en eten-kopolymer med 97-99,6 vektprosent polymeriserte etenenheter.

29. Prosess som angitt i punkt 25, hvor matningsmate-rialet omfatter eten og 0,001-0,3 molprosent komonomer.

30. Utførelsesform av en fremgangsmåte til fremstilling av en katalysator, hvor en aluminiumfosfatgel med lavt fosfor-innhold behandles med et fosfateringsmiddel og den således behandlede gel aktiveres i en oksyderende atmosfære ved høy temperatur, idet der med gelen enten er samutfelt en krom-forbindelse eller en kromforbindelse er tilsatt til gelen før aktiveringen.

31. Utførelsesform som angitt i punkt 30, hvor en metall-organisk kokatalysator kombineres med den således aktiver-te katalysator.

32. Utførelsesform som angitt i punkt 30, hvor aluminium-fosfatet med lavt fosforinnhold har et fosfor/aluminium-atom-forhold fra 0,02:1 til 0,6:1.

33. Utførelsesform som angitt i punkt 32, hvor fosfater-ingsmiddelet er enten ortofosforsyre eller monoammonium-di-hydrogenfosfat og fosfateringsmiddelet tilsettes til aluminium-fosfatet med lavt innhold av fosfor på hydrogelstadiet, hvor-etter hydrogelen omdannes til en xerogel ved azeotropdestilla-sjon eller vasking med en vannblandbar organisk væske, den organiske forbindelse fjernes ved tørking og katalysatoren deretter underkastes den nevnte aktivering.

34. Utførelsesform som angitt i punkt 33, hvor aktiver-ingen utføres i luft ved en temperatur på 150-800°C i et tids-rom på 0,5-10 timer.

35. Utførelsesform som angitt i punkt 33, hvor krommet innføres på hydrogelstadiet ved tilsetning av en vannoppløse-

lig kromforbindelse.

36. Fremgangsmåte som angitt i punkt 35, hvor den vann-oppløselige kromforbindelse er enten CrO_3 , kromacetat eller kromnitrat.

37. Katalysator fremstilt som angitt i punkt 36.

38. Katalysator fremstilt som angitt i punkt 30.

39. Polymerisasjonsprosess hvor minst ett mono-1-alken med 2-8 karbonatomer pr. molekyl bringes i berøring med en katalysator som angitt i punkt 37 under polymerisasjonsbetingelser og en polymer utvinnes.

40. Prosess som angitt i punkt 39, hvor alkenet velges fra eten, propen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen og 1-okten.

41. Prosess som angitt i punkt 40, hvor alkenet omfatter eten.

42. Prosess som angitt i punkt 40, hvor hydrogen tilsettes til en reaksjonssone inneholdende det nevnte mono-1-alken for å øke polymerens smelteindeks.

43. Prosess som angitt i punkt 40, hvor polymeren er en eten-homopolymer eller -kopolymer med 97-99,6 vektprosent polymeriserte etenenheter.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til fremstilling av et katalysatorsystem som er egnet for polymerisering av og kopolymerisering av alkener, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
 - (a) en aluminiumoksidgel eller en aluminiumfosfatgel med lavt fosforinnhold behandles med et fosfateringsmiddel og den således behandlede gel aktiveres i en oksiderende atmosfære ved forhøyet temperatur, idet en kromforbindelse enten samutfelles med eller tilsettes gelen før aktiveringen, og eventuelt
 - (b) en metallorganisk kokatalysator kombineres med den således aktiverede katalysator.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t der benyttes et aluminiumfosfat med et fosfor/aluminium-atomforhold på 0,02-0,6.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t der som fosfateringsmiddel anvendes et ortofosfat, særlig monoammonium-dihydrogenfosfat eller diammonium-hydrogenfosfat.
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t der som fosfateringsmiddel anvendes ortofosforsyre.
5. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d a t fosfateringsmiddelet anvendes i en mengde som gir 0,01-0,5 mg fosfor pr. m² overflate av aluminiumoksid eller aluminiumfosfat med lavt fosforinnhold som målt med xerogelen.
6. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d a t kromforbindelsen benyttes i en mengde på 0,1-5 vektprosent krom, regnet på vekten av gelen etter aktivering.
7. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d a t aluminiumoksidgelen eller aluminiumfosfatgelen behandles med fosfateringsmiddelet på xerogelstadiet, hvorefter kromforbindelsen tilsettes og den kromholdige xerogel aktiveres.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1-6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminiumoksidgelen
eller aluminiumfosfatgelen behandles med fosfateringsmiddelet
på hydrogelstadiet, at kromforbindelsen tilsettes den resul-
terende behandlede hydrogel, og at hydrogelen omdannes til
en xerogel ved azeotroptørking eller vasking med en vannbland-
bar organisk væske før aktiveringen.

9. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1-8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at aktiveringen utføres
i luft ved en temperatur på 150-800°C i en tid på 1 min -
48 h, særlig 0,5-10 h.

10. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1-9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at kokatalysatoren velges
fra aluminium- og boralkyler.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at der som kokatalysator
anvendes en trihydrokarbylborforbindelse.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at kokatalysatoren velges
blant tri-n-butylboran, tripropylboran og trietylboran.

13. Fremgangsmåte som angitt i krav 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at der som kokatalysator
anvendes trietylboran.

14. Katalysatorsystem, k a r a k t e r i s e r t v e d
(a) en katalysator omfattende krom på et underlag av fos-
fatert aluminiumoksidgel, og
(b) en metallisk kokatalysator.

15. Anvendelse av et katalysatorsystem fremstilt som angitt
i et av kravene 1-13 til polymerisasjon av minst ett mono-
1-alken med 2-8 karbonatomer, eventuelt i nærvær av hydrogen,
for oppnåelse av en eten-homopolymer eller -kopolymer.

16. Anvendelse som angitt i krav 15 for oppnåelse av en
etenpolymer med 97-99,6 vektprosent polymeriserte etenenheter.