NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **300272** (13) B1

(51) Int Cl^6 C 08 F 4/654, 10/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	922710	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	09.07.92		
(24) Løpedag	09.07.92	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	13.01.93	(30) Prioritet	12.07.91, IT, MI91A001935
(45) Meddelt dato	05.05.97		

(73) Patenthaver ECP EniChem Polimeri SrL, Piazza della Repubblica 16, I-20124 Milano, IT

(72) Oppfinner Francesco Masi, Milano, IT
Lia Barazzoni, Piacenza, IT
Francesco Menconi, Lucca, IT
Renzo Invernizzi, Milano, IT
Sergio Masini, Ragusa, IT
Cesare Ferrero, Milano, IT
Angelo Moalli, Novara, IT

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor AS, 0306 OSLO

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av en fast katalysatorbestanddel, en katalysator omfattende en slik, og anvendelse av katalysatoren ved en fremgangsmåte for polymerisasjon av α-olefiner**

(56) Anførte publikasjoner EP A3 322938, JP A 63-6006 (utrag), US 4540756

(57) Sammendrag

Fast katalysatorbestanddel for (ko)-polymerisasjon av etylen og α-olefiner, inneholdende magnesiumkarboksylatbindinger og et overgangsmetallkarboksylat, kan representeres ved formelen:

$$M_1Mg_{(0,3-20)}X_{(2-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0,1-3)} \quad (I)$$

hvor M er i det minste ett metall valgt blant titan, vanadium, zirkonium og hafnium, X er et halogen unntatt jod, og R er et alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk hydrokarbonradikal som inneholder minst 4 karbonatomer. Det beskrives også en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorbestanddelen, en katalysator hvor denne inngår og en fremgangsmåte for polymerisasjon ved anvendelse av katalysatoren.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av en fast katalysatorbestanddel, en katalysator omfattende slik, og anvendelse av katalysatoren ved en fremgangsmåte for polymerisasjon av α-olefiner.

Det er vel kjent at etylen, eller α-olefiner generelt, kan polymeriseres ved hjelp av en fremgangsmåte ved lavt trykk og anvendelse av Ziegler-Natta-katalysatorer. Generelt består disse katalysatorer av en forbindelse av grunnstoffene i undergrupper IV til VI i det periodiske system (overgangsmetallforbindelser) blandet med en organometallisk forbindelse eller et hydrid av grunnstoffene i grupper I til III i det periodiske system.

Faste bestanddeler av Ziegler-Natta-katalysatorer er også kjent, inneholdende et overgangsmetall (vanligvis titan), et toverdig metall (vanligvis magnesium), et halogen (vanligvis klor) og eventuelt også en elektrondonor. Disse faste bestanddeler anvendt i kombinasjon med en organometallisk aluminiumforbindelse, danner aktive katalysatorer for (ko)polymerisasjonen av etylen ved fremgangsmåter utført ved lav temperatur og lavt trykk. For eksempel beskrives i US patentskrift nr. 3 642 746 en fast katalysatorbestanddel som er oppnådd ved omsetning av en overgangsmetallforbindelse med et halogenid av et toverdig metall behandlet med en elektrondonor. Ifølge US patentskrift nr. 4 421 674 oppnås en fast katalysatorbestanddel ved omsetning av en overgangsmetallforbindelse med produktet av en forstøvningstørket etanolløsning av magnesiumklorid.

Ifølge UK patentskrift nr. 1 401 708 oppnås en fast katalysatorbestanddel ved omsetning av et magnesiumhalogenid, en ikke-halogenert overgangsmetallforbindelse og et aluminiumhalogenid. I US patentskrifter nr. 3 901 863 og 4 292 200 beskrives faste katalysatorbestanddeler som er fremstilt ved å bringe en ikke-halogenert magnesiumforbindelse i kontakt med en ikke-halogenert overgangsmetallforbindelse og et aluminiumhalogenid.

I US patentskrift nr. 4 843 049 og publisert europeisk søknad EP-A-243 327, beskrives faste katalysatorbestanddeler som inneholder titan, magnesium, aluminium, klor og alkoksygrupper, hvilke er svært aktive ved fremgangsmåter for

(ko)polymerisasjon av etylen utført henholdsvis ved lavt trykk og lav temperatur ved anvendelse av suspensjonsteknikk, og ved høyt trykk og høy temperatur i autoklav eller rørreaktorer. Disse faste bestanddeler oppnås vanligvis ved forstøvningstørking av en etanolløsning av magnesiumklorid for å oppnå en aktiv bærer som deretter omsettes med henholdsvis et titantetraalkoksid eller med titantetraklorid og et alkyl-aluminiumklorid.

Det er nå funnet at ved å innføre magnesiumkarboksylatbindinger og et overgangsmetallkarboksylat så oppnås forbedrede, faste katalysatorbestanddeler sammenlignet med dem i den kjente teknikk når det gjelder høyt utviklet aktivitet ved (ko)polymerisasjon av etylen og α-olefiner ved lavt trykk og lav temperatur, ved høyt trykk og høy temperatur, og i løsning, og også når det gjelder egenskapene til de således oppnådde polymerer.

Med foreliggende oppfinnelse tilveiebringes således en fremgangsmåte for fremstilling av en fast katalysatorbestanddel for polymerisasjon av α-olefiner, fortrinnsvis etylen, eller kopolymerisasjon av to forskjellige α-olefiner, kjennetegnet ved at den oppnådde katalysatorbestanddel inneholder magnesiumkarboksylatbindinger og et overgangsmetallkarboksylat, og at den representeres ved formelen:

$$M_1Mg_{(0,3-20)}X_{(2-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0,1-3)} \qquad (I)$$

hvor:

- M er minst ett metall valgt blant titan, vanadium, zirkonium og hafnium,
- X er et halogen valgt blant klor og brom, og
- R er et alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk hydrokarbonradikal som inneholder minst 4 og opp til 25 karbonatomer,

hvilken fremgangsmåte innbefatter:

(i) fremstilling av en oppløsning i et inert, organisk løsningsmiddel av et magnesiumkarboksylat eller et magnesiumhalogenkarboksylat:

$$MgX_n(R\text{-}COO)_{(2-n)} \qquad (II)$$

og minst ett overgangsmetallkarboksylat eller minst ett overgangsmetallhalogenkarboksylat:

$$MX_m(R\text{-}COO)_{(4-m)} \qquad (III)$$

hvor M, X og R er som definert over,
- n varierer fra 0 til 1, og
- m varierer fra 0 til 2,

og hvor atomforholdet mellom magnesiumet i (II) og overgangsmetallet (M) i (III) er i området fra 0,3:1 til 20:1,

(ii) tilsetning til oppløsningen i trinn (i) av et alkylaluminiumhalogenid som har formelen:

$$AlR'_pX_{(3-p)} \qquad (IV)$$

hvor:
- R' er et lineært eller forgrenet alkylradikal som inneholder fra 1 til 20 karbonatomer, og
- X er et halogenatom valgt blant klor og brom,

og hvor forholdet mellom halogenatomene i (IV) og det totale antall karboksygrupper i (II) og (III) varierer fra 0,3:1 til 10:1, hvorved den faste katalysatorbestanddel (I) utfelles i en fast, kornete form, og

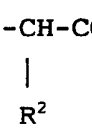
(iii) utvinning av den faste katalysatorbestanddel fra reaksjonsproduktene i trinn (ii).

Løsningsmidlet anvendt til å fremstille oppløsningen i trinn (i) av fremgangsmåten, kan være ethvert organisk løsningsmiddel som er inert (ikke-reaktivt) overfor de andre bestanddeler. Foretrukne løsningsmidler for formålet er alifatiske, cykloalifatiske eller aromatiske hydrokarbonløsningsmidler som er væskeformige ved utførelsesbetingelsene, slik

som heksan, heptan, oktan, nonan, dekan, undekan, dodekan, cyklopentan, cykloheksan, benzen, toluen, xylener og mesitylener.

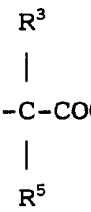
Eksempler på karboksylgrupper R-COO i formler (II) og (III), er slike hvor:

- radikalet R er et lineært alkyl som inneholder minst 9 karbonatomer, f.eks. n-dekanoat-, n-undekanoat- og n-dodekanoatgrupper,
- radikalet R er et forgrenet alkylprodukt som har en forgrening på det sekundære karbonatom i α-stilling til karboksylkarbonet:



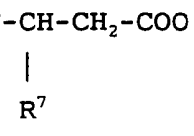
hvor summen av karbonatomene i R^1 og R^2 er lik minst 2, for eksempel isobutyratgrupper, 2-metylbutyratgrupper og 2-etylheksanoatgrupper,

- radikalet R er et forgrenet alkyl med to forgreninger på det tertiære karbonatom i α-stilling til karboksylkarbonet:



hvor summen av karbonatomene i R^3, R^4 og R^5 er lik minst 3, f.eks. 2,2-dimetylpropanoat- og "Versatat"-grupper,

- radikalet R er et alkyl med forgrening på det sekundære karbonatom i β-posisjon til karboksylkarbonatomet:



hvor summen av karbonatomene i R^6 og R^7 er lik minst 4, for eksempel 3-etylpentanoat- og citronellatgrupper,

- radikalet R er et cykloalkyl, cykloaryl, alkylencykloalkyl eller alkylencykloaryl:

$$R^8-(CH_2)_s-COO$$

hvor R^8 betegner cykloalkyl- eller cykloaryl-andelen, enten monocyklisk eller med flere kondenserte eller ikke-kondenserte ringer, og s varierer fra 0 til 10, f.eks. naftenatgruppen,

- radikalet R er et alkyl substituert med aryl i α-posisjon til karboksylkarbonatomet:

$$R^9-\underset{\displaystyle R^{10}}{\underset{|}{CH}}-COO$$

hvor R^9 er et aryl, for eksempel et fenyl, og R^{10} er et alkyl som inneholder minst 1 karbonatom, f.eks. 2-fenylbutyratgruppen.

I henhold til en utførelsesform representerer metallet M i formler (I) og (III) titan eller titan og et annet metall valgt blant zirkonium og hafnium, med et atomforhold mellom titan og det andre metall på fra 0,25:1 til 2,0:1, fortrinnsvis fra 0,33:1 til 1:1.

I en annen foretrukket utførelsesform betegner X i formler (I), (II) og (III) klor eller brom, og i den foretrukne form klor.

I ytterligere en utførelsesform har n i formel (II) en verdi på minst 0,1 og fortrinnsvis fra minst 0,5 til 1, og m i formel (III) har en verdi på minst 0,1 og fortrinnsvis fra minst 0,2 til 2.

Det er hensiktsmessig i trinn (i) å blande en løsning av forbindelse (II) i det valgte løsningsmiddel med en løsning av forbindelse (III) i det samme løsningsmiddel, eller i et annet løsningsmiddel, ved utførelse ved værelsestemperatur (20-25°C) eller ved nærliggende temperaturer. Løsningene av

forbindelser (II) og (III) i de respektive løsningsmidler kan oppnås ved en enkel og praktisk fremgangsmåte som skal beskrives nedenfor og belyses i eksemplene.

I trinn (ii) av fremgangsmåten blir et aluminiumhalogenid (IV) tilsatt og omsatt med oppløsningen fremstilt i trinn (i). Foretrukne aluminiumhalogenider er alkylaluminiumklorider og -bromider, hvor alkylet inneholder fra 1 til 6 karbonatomer. Aluminiumhalogenidene som er mest foretrukket, er etylaluminiumdiklorid, dietylaluminiumklorid, etylaluminiumseskiklorid, isobutylaluminiumdiklorid, dietylaluminiumbromid og etylaluminiumdibromid. Aluminiumhalogenidet kan tilsettes som sådant, eller i form av en oppløsning i et inert, organisk løsningsmiddel valgt blant dem anvendt ved fremstillingen av oppløsningen i trinn (i).

Det er hensiktsmessig å utføre trinn (ii) ved en temperatur i området fra 20 til 120°C i en periode som, avhengig av den valgte temperatur, kan variere fra 0,5 til 8 timer. Ved den foretrukne utførelsesform tilsettes aluminiumhalogenidet til oppløsningen av forbindelser (II) og (III) ved værelsestemperatur (20-25°C) eller ved en nærliggende temperatur, og den oppnådde blanding oppvarmes til en temperatur i området fra 50 til 100°C i en periode på fra 45 til 180 minutter.

Ved utførelse under disse betingelser oppnås den faste katalysatorbestanddel (I) i form av et pulveraktig bunnfall med partikkelstørrelser fra 10 µm til 40 µm. Når M representerer titan, oppnås katalysatorbestanddeler (I) hvor forholdet mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand vanligvis varierer fra 0,9:1 til 1:1.

Den således oppnådde faste katalysatorbestanddel skilles fra suspensjonen i trinn (iii) ved anvendelse av vanlige metoder som dekantering, filtrering eller sentrifugering, den vaskes med et hydrokarbonløsningsmiddel og eventuelt tørkes.

Som spesifisert foran, kan forbindelser (II) og (III) fremstilles direkte i oppløsning ved anvendelse av en enkel og praktisk fremgangsmåte. Nærmere bestemt kan forbindelse (II) oppnås ved å omsette en karboksylsyre R-COOH (hvor R er som definert over) med et magnesiumhalogenid MgX_2 (hvor X er som

definert over), i henhold til følgende reaksjonsligning:

$$MgX_2 + (2-n)R\text{-}COOH \longrightarrow MgX_n\,(R\text{-}COO)_{(2-n)} + (2-n)\,HCl$$

Tilsvarende forbindelser (III) kan oppnås ved å omsette en karboksylsyre R-COOH (hvor R er som definert over) med et metallhalogenid MX_4 (hvor X er som definert over), i henhold til følgende reaksjonsligning:

$$MX_4 + (4-m)R\text{-}COOH \longrightarrow MX_m\,(R\text{-}COO)_{(4-m)} + (4-m)\,HCl$$

Eksempler på egnede syrer R-COOH er n-dekansyre, n-undekansyre, n-dodekansyre, 2-etylheksansyre, versatinsyre, citronellasyre, naftensyre og 2-fenylsmørsyre.

Magnesiumhalogenidet anvendt for formålet kan være:

- et høykrystallinsk magnesiumhalogenid med en partikkelstørrelse fortrinnsvis ikke større enn 100 µm og med et vanninnhold fortrinnsvis lavere enn 0,2 vekt%, eller
- et delvis eller fullstendig amorft magnesiumhalogenid, slik som det som kan oppnås ved forlenget maling av et krystallinsk magnesiumhalogenid eller ved forstøvningstørking av vandige oppløsninger eller oppløsninger i et organisk løsningsmiddel av et magnesiumhalogenid.

Blant alle magnesiumhalogenider foretrekkes det å anvende amorft magnesiumklorid oppnådd ved forstøvningstørking av etanolløsninger, som beskrevet bl.a. i US patentskrift nr. 4 843 049.

Omsetningen av magnesiumhalogenid, eller halogenidet av et metall M, og syren R-COOH utføres hensiktsmessig i et inert, organisk løsningsmiddel, og fortrinnsvis i et alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk løsningsmiddel, idet hydrogenhalogenidsyren som dannes som et biprodukt ved reaksjonen fjernes ved for eksempel gjennombobling med en strøm av inert gass, slik som nitrogen. Ved slutten av omsetningen erholdes en oppløsning av magnesiumhalogenidkarboksylat eller metall(M)halogenidkarboksylat i løsningsmidlet anvendt som reaksjonsmedium. Løsningsmidlet vil selvsagt velges slik at

det har maksimal løselighet for reagensene og reaksjonsproduktene. Paraffiniske løsningsmidler foretrekkes derfor når alifatiske syrer R-COOH anvendes, og aromatiske løsningsmidler foretrekkes når aromatiske eller hovedsakelig aromatiske syrer R-COOH anvendes. Anvendelse av blandede løsningsmidler er selvsagt ikke utelukket. Uansett kan mulig uløst materiale skilles fra ved filtrering eller dekantering. Ved fremstillingen av forbindelse (II) er det hensiktsmessig å operere med MgX_2-konsentrasjoner på fra 0,1 til 0,7 M, fordi det med høyere konsentrasjoner er observert minsket utbytte av den ønskede forbindelse (II). På den annen side er konsentrasjonen av forbindelsene MX_4 ved fremstillingen av forbindelse (III) ikke særlig kritisk. Dersom det er et overskudd av syre R-COOH i blandingen ved slutten av omsetningen, så er det ikke nødvendig å fraskille denne, forutsatt at de frie karboksylgrupper ikke overskrider 100% av det totale antall karboksylgrupper i fast stoff. Dersom dette er tilfelle i trinn (ii) av fremgangsmåten for fremstillingen av denne faste katalysatorbestanddel, så vil det totale antall karboksylgrupper tilsvare dem som er avledet fra (II) og (III) og dem som er avledet fra syre R-COOH.

Når det i trinn (i) anvendes et magnesiumklorid som er forstøvningstørket fra en alkoholløsning, særlig en etanolløsning, så vil den faste katalysatorbestanddel (I) i tillegg inneholde alkoksygrupper, og særlig etoksygrupper, i mengder som imidlertid ikke er høyere enn 25% av det totale antall karboksylgrupper.

I en foretrukket utførelsesform fremstilles løsningen anvendt i trinn (i) av fremgangsmåten for fremstilling av den faste katalysatorbestanddel, ved omsetning av en løsning som inneholder både MgX_2 og MX_4 med den påkrevde mengde syre R-COOH. Imidlertid foretrekkes det vanligvis en separat omsetning som beskrevet over, fordi det er en mer fleksibel måte å fremstille katalysatorbestanddeler med ulike sammensetninger på.

Et ytterligere aspekt ved foreliggende oppfinnelse angår katalysatorer for polymerisasjon av α-olefiner, fortrinnsvis etylen, eller kopolymerisasjon av to forskjellige α-olefiner, kjennetegnet ved at den er sammensatt av den faste

katalysatorbestanddel beskrevet over og kombinert med en organometallisk aluminiumforbindelse (kokatalysator) valgt blant aluminiumtrialkyler og halogenider (slik som klorider) av aluminiumalkyl som inneholder 1 til 6 karbonatomer i alkyldelen.

Blant disse foretrekkes aluminiumtrialkyler som aluminiumtrietyl, aluminiumtri-n-butyl, aluminiumtriisobutyl og aluminiumtriheksyl. I katalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse vil atomforholdet mellom aluminium (i kokatalysatoren) og titan (i den faste katalysatorbestanddel) vanligvis variere fra 3:1 til 1500:1, og fortrinnsvis fra 5:1 til 200:1, avhengig av det bestemte polymerisasjonssystem som anvendes og dets renhet.

Foreliggende oppfinnelse angår også en fremgangsmåte for polymerisasjon av α-olefiner, fortrinnsvis etylen, eller kopolymerisasjon av to forskjellige α-olefiner, kjennetegnet ved at det anvendes suspensjons- eller løsningspolymerisasjon og at det som katalysator anvendes katalysatoren beskrevet over. α-olefinene er vanligvis slike som inneholder fra 3-15 karbonatomer, slik som propylen, buten-1, 4-metylpenten-1, heksen-1 og okten-1.

Nærmere bestemt kan katalysatoren ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes ved fremstilling av polyetylener med smal molekylvektsfordeling, som har den ønskede kombinasjon av egenskaper når det gjelder smelteindeks, følsomhet overfor skjærpåkjenning og forholdet mellom vektmidlere molekylvekt (Mw) og antallsmidlere molekylvekt (Mn). I dette tilfelle er det hensiktsmessig med en utførelsesform hvor det anvendes en suspensjonsteknikk med et inert fortynningsmiddel under de følgende generelle betingelser: temperatur 60-95°C, trykk 6-20 kg/cm^2 og et forhold mellom partialtrykkene for hydrogen og etylen på 0-5. for å oppnå polyetylener med en smal molekylvektsfordeling (Mw/Mn fra 3 til 6) ved homopolymerisasjon av etylen og kopolymerisasjon av etylen med propylen, buten-1 eller heksen-1, foretrekkes det å anvende faste katalysatorbestanddeler med et lavere innhold av magnesium og halogen, hvor M er titan (IA):

$$M_1Mg_{(0,3-2,0)}X_{(2,0-6,0)}Al_{(0,1-0,5)}(R\text{-}COO)_{(1,5-3)}$$

Disse faste katalysatorbestanddeler kan fremstilles ved utførelse under de generelle betingelser ved fremgangsmåten over og ved at det i trinn (i) anvendes et atomforhold mellom magnesium og overgangsmetall som tenderer mot de lavere grenser, som for eksempel fra 0,3:1 til 2,0:1, og med et forhold mellom halogenatomene og karboksygruppene i trinn (ii) nær de nedre grenser, som fra 0,3:1 til 1,5:1.

Den faste bestanddel (IA) er også egnet for kopolymerisasjon av etylen med α-olefiner. Spesielt propylen, og den gir kopolymerer med elastomere egenskaper. I dette tilfelle er det hensiktsmessig å anvende suspensjons- eller løsningsmetoden ved en temperatur på 20-60°C og et trykk på 4-25 kg/cm^2.

Når det er nødvendig å fremstille en (ko)-polymer av etylen med en bred molekylvektsfordeling i en totrinns fremgangsmåte i suspensjon, er det fordelaktig å anvende faste katalysatorbestanddeler med et midlere innhold av magnesium og halogen, hvor M fortrinnsvis er titan (IB):

$$M_1Mg_{(1,0-3,0)}X_{(4,5-12)}Al_{(0,5-1,5)}(R\text{-}COO)_{(0,5-1,0)}$$

Disse faste katalysatorbestanddeler kan fremstilles ved utførelse under de generelle betingelser ved fremgangsmåten over og ved at det i trinn (i) anvendes et atomforhold mellom magnesium og overgangsmetall på fra 1,0:1 til 3,0:1 og med et forhold mellom halogenatomene og karboksygruppene i trinn (ii) nær de laveste grenser, som fra 1,2:1 til 4,0:1. I dette tilfelle er det hensiktsmessig med en utførelse ved temperaturer på 70-90°C i det første trinn, med totaltrykk på 8-12 kg/cm^2 og temperaturer på 70-90°C i det andre trinn, med totaltrykk på 4-8 kg/cm^2 og med et forhold mellom partialtrykkene for hydrogen og etylen på fra 0,15 til 4,5.

For fremstilling av en etylenpolymer med bred molekylvektsfordeling i en ett-trinns fremgangsmåte i suspensjon, er det fordelaktig å anvende en fast katalysatorbestanddel hvor M betegner to overgangsmetaller, og fortrinnsvis titan og

zirkonium eller hafnium med atomforhold Ti:Zr eller Ti:Hf på fra 0,33:1 til 1:1 (IC):

$$M_1Mg_{(0,5-2,5)}X_{(5-10)}Al_{(0-1)}(R\text{-}COO)_{(0,1-0,4)}$$

Denne bimetallkatalysator kan lett fremstilles ved at det i trinn (i) av fremgangsmåten anvendes en løsning av titankloridkarboksylat og en løsning av zirkonium- eller hafniumkloridkarboksylat. Polymerisasjonen utføres hensiktsmessig i ett trinn ved anvendelse av suspensjonsmetoden ved en temperatur på fra 70 til 95°C, ved et trykk på fra 6 til 15 kg/cm^2 og med et forhold mellom partialtrykkene for hydrogen og etylen på fra 0 til 5. Molekylvektsfordelingen for polyetylenene fremstilt ved denne ett-trinns fremgangsmåte kan kontrolleres ved å variere sammensetningen av katalysatorens bimetallbestanddel innen grensene over, og/eller ved å innføre en Lewis-base som beskrevet i italiensk patentsøknad nr. 22.115 A/88, som tilhører søker i foreliggende søknad.

Den faste katalysatorbestanddel ifølge foreliggende oppfinnelse er også svært aktiv ved fremgangsmåter for kopolymerisasjon av etylen med α-olefiner, som utføres ved høy temperatur og høyt trykk i autoklav eller rørreaktorer for å oppnå LLDPE (densitet fra 0,935 til 0,915 g/cm^3), VLLDPE (densitet fra 0,915 til 0,900 g/cm^3) og ULDPE (densitet fra 0,900 til 0,87 g/cm^3). Ved disse fremgangsmåter er det vanlig med utførelse ved temperaturer på 90-280°C, trykk på 800-2000 kg/cm^2 og tider på 15-90 sekunder når det gjelder rørreaktorer, og ved temperaturer på 140-280°C, med tider på 45-180 sekunder og ved trykk tilsvarende trykkene spesifisert over når det gjelder autoklavreaktorer. Ved disse polymerisasjoner foretrekkes det å anvende faste katalysatorbestanddeler med et høyere innhold av magnesium og halogen, hvor M fortrinnsvis er titan eller titan og hafnium. Når M er titan kan den faste katalysatorbestanddel defineres ved formelen (ID):

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0,4-3)}$$

Når M er titan og hafnium i et atomforhold på fra 0,33:1 til 1:1, er formelen for den foretrukne katalysator (IE):

$$M_1Mg_{(2-3,5)}X_{(8-12)}Al_{(0-2)}(R\text{-}COO)_{(0,1-0,4)}$$

Det er funnet at de faste katalysatorbestanddeler (ID) og (IE) er aktive i katalysatorer hvor atomforholdet mellom aluminium (i kokatalysatoren) og titan (i den faste katalysatorbestanddel) er uvanlig lavt, og nærmere bestemt innen området fra 3 til 10, og de er i stand til å frembringe kopolymerer av etylen med buten-1 og med propylen, som har en høy molekylvekt (ikke klebrig) og densiteter så lave som 0,870 g/cm^3.

Endelig er den faste katalysatorbestanddel ifølge foreliggende oppfinnelse svært aktiv ved fremgangsmåter for homopolymerisasjon av α-olefiner som propylen, buten-1, 4-metyl-1-penten, heksen-1 og okten-1 for å fremstille poly-α-olefiner med høyt utbytte og med høy molekylvekt i forhold til sammensetningen av bestanddelen. For å fremstille poly-α-olefiner med en høy produktivitet er det særlig fordelaktig å anvende faste katalysatorbestanddeler med et høyt magnesiuminnhold hvor M er titan (IF):

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-4)}(R\text{-}COO)_{(0,4-3,0)}$$

For å fremstille poly-α-olefiner med høy molekylvekt (ultrahøy molekylvekt) må i ovenstående formel (IF) M betegne hafnium eller zirkonium. I begge tilfeller utføres polymerisasjonen i suspensjon ved temperaturer i området fra 20 til 90°C.

De følgende referanseeksempler og eksempler på fremstilling av katalysator og på polymerisasjon, gir en bedre illustrasjon av foreliggende oppfinnelse. I referanseeksempler 1-19 anvendes et magnesiumklorid som er oppnådd ved forstøvningstørking av en etanolløsning av magnesiumklorid, i form av kuleformede partikler, hvorav ca. 90% har en størrelse på fra 0,5 til 10 μm, med en romdensitet på 0,4 g/ml, overflateareal på 3 m^2/g, porøsitet på 0,7 ml/g og med et innhold av hydrok-

sygrupper fra alkoholer på 10 vekt% (uttrykt som etanolvekt). Dette magnesiumklorid ble fremstilt i henhold til eksempel 1 i US patentskrift nr. 4 843 049.

REFERANSEEKSEMPEL 1

Fremstilling av magnesiumklorid-"Versatat"

10,7 g (100 mmol) av bæreren fremstilt som beskrevet over, ble suspendert i 250 ml n-dekan i en 1000 ml reaktor med omrøring. Suspensjonen ble oppvarmet til 100°C og 35 g (38,5 ml, 200 mmol) "Versatin"-syre (midlere molekylvekt 175, d = 0,91 g/ml, med et molart forhold "Versatin"-syre/$MgCl_2$ lik 2,0) ble sakte tilsatt under omrøring. Etter endt tilsetning ble nitrogen boblet ned i suspensjonen i fem timer mens temperaturen ble holdt på 100°C for å lette fjerningen av dannet saltsyre. Etter denne periode ble suspensjonen avkjølt til værelsestemperatur (20-25°C) og residuet filtrert på et sintret glassfilter. Kjemisk analyse av det løselige produkt i filtratet viste følgende: Mg = 384 mol/l, Cl = 466 mmol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,2.

Utbyttet av magnesiumklorid-"Versatat" var lik 90% av total mengde tilført $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 2

Fremstilling av magnesiumklorid-"Versatat"

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 1, og det ble fylt i reaktoren:

- 10,7 g (100 mmol) bærer
- 250 ml n-dekan
- 43,75 g (250 mmol) "Versatin"-syre (48,07 ml, midlere molekylvekt 175, d = 0,91 g/ml)

Det molare forhold "Versatin"-syre/$MgCl_2$ var derfor lik 2,5.

Analyse av det løselige produkt i filtratet viste følgende: Mg = 551,1 mol/l, Cl = 674,8 mol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,2.

Utbyttet av magnesiumklorid-"Versatat" var lik 95% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 3

Fremstilling av magnesiumklorid-"Versatat"

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 1, og det ble fylt i reaktoren:

- 10,7 g (100 mmol) bærer
- 300 ml n-dekan
- 52,5 g (300 mmol) "Versatin"-syre (57,7 ml, midlere molekylvekt 175, d = 0,91 g/ml)

Det molare forhold "Versatin"-syre/$MgCl_2$ var derfor lik 3,0.

Analyse av det løselige produkt i filtratet viste følgende: Mg = 360 mol/l, Cl = 455 mmol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,26.

Utbyttet av magnesiumklorid-"Versatat" var lik 100% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 4

Fremstilling av magnesiumklorid-"Versatat"

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 1, og det ble fylt i reaktoren:

- 10,7 g (100 mmol) bærer
- 350 ml n-dekan
- 70 g (400 mmol) "Versatin"-syre (76,92 ml, midlere molekylvekt 175, d = 0,91 g/ml)

Det molare forhold "Versatin"-syre/$MgCl_2$ var derfor lik 4,0.

Analyse av det løselige produkt i filtratet viste følgende: Mg = 380,7 mol/l, Cl = 464 mol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,2.

Utbyttet av magnesiumklorid-"Versatat" var lik 100% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 5

Fremstilling av magnesiumklorid-citronellat

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 1, og det ble fylt i reaktoren:

- 10,7 g (100 mmol) bærer
- 250 ml n-dekan
- 34,06 g (400 mmol) citronellsyre (37,02 ml, midlere

molekylvekt 170,3, d = 0,92 g/ml)

Det molare forhold citronell-syre/$MgCl_2$ var derfor lik 2,0.

Analyse av det løselige produkt i filtratet viste følgende: Mg = 300,6 mol/l, Cl = 349,75 mol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,1.

Utbyttet av magnesiumklorid-citronellat var lik 96% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 6

Fremstilling av magnesiumklorid-citronellat

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 1, og det ble fylt i reaktoren:

- 10,7 g (100 mmol) bærer
- 300 ml n-dekan
- 51,09 g (300 mmol) citronellsyre (55,5 ml, midlere molekylvekt 170,3, d = 0,92 g/ml)

Det molare forhold citronell-syre/$MgCl_2$ var derfor lik 3,0.

Analyse av det løselige produkt i filtratet viste følgende: Mg = 320,6 mol/l, Cl = 396,1 mol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,2.

Utbyttet av magnesiumklorid-citronellat var lik 100% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 7

Fremstilling av magnesiumklorid-2-etylheksanoat

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 1, og det ble fylt i reaktoren:

- 10,7 g (100 mmol) bærer
- 250 ml n-dekan
- 28,8 g (200 mmol) 2-etylheksansyre (31,8 ml, midlere molekylvekt 144,22, d = 0,906 g/ml)

Det molare forhold citronell-syre/$MgCl_2$ var derfor lik 2,0.

Analyse av det løselige produkt i filtratet viste følgende: Mg = 330,66 mmol/l, Cl = 343,1 mmol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,03.

Utbyttet av magnesiumklorid-2-etylheksanoat var lik 92% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 8

Fremstilling av magnesiumklorid-2-etylheksanoat

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 1, og det ble fylt i reaktoren:

- 10,7 g (100 mmol) bærer
- 300 ml n-dekan
- 43,26 g (300 mmol) 2-etylheksansyre (47,7 ml, midlere molekylvekt 144,22, d = 0,906 g/ml)

Det molare forhold 2-etylheksansyre/$MgCl_2$ var derfor lik 3,0.

Analyse av det løselige produkt i filtratet viste følgende: Mg = 340,7 mmol/l, Cl = 333,2 mmol/l, atomforhold Cl/Mg på 0,97.

Utbyttet av magnesiumklorid-2-etylheksanoat var lik 100% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 9

Fremstilling av magnesiumklorid-naftenat

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 1, og det ble fylt i reaktoren:

- 10,7 g (100 mmol) bærer
- 350 ml n-dekan
- 52,8 g (200 mmol) naftensyre (54.48 ml, midlere molekylvekt 264,22, d = 0,97 g/ml)

Det molare forhold naftensyre/$MgCl_2$ var derfor 2,0.

Analyse av det løselige produkt i filtratet viste følgende: Mg = 350 mmol/l, Cl = 360,3 mmol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,02.

Utbyttet av magnesiumklorid-naftenat var lik 95% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 10

Fremstilling av magnesiumklorid-naftenat

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 1, og det ble fylt i reaktoren:

- 10,7 g (100 mmol) bærer
- 300 ml n-dekan
- 79,26 g (300 mmol) naftensyre (81,72 ml, midlere molekylvekt 264,22, d = 0,97 g/ml)

Det molare forhold naftensyre/$MgCl_2$ var derfor 3,0.

Analyse av det løselige produkt i filtratet viste

følgende: Mg = 310,6 mmol/l, Cl = 306,6 mmol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,0.

Utbyttet av magnesiumklorid-naftenat var lik 100% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 11

Fremstilling av magnesiumklorid-2-fenylbutyrat

5,52 g (51,6 mmol) av bæreren fremstilt som allerede beskrevet, ble suspendert i 300 ml toluen i en 1000 ml reaktor med omrøring. 16,9 g (103,2 mmol) 2-fenylsmørsyre ble oppløst i 150 ml vannfritt toluen (med et molart forhold fenylsmørsyre/$MgCl_2$ = 2,0) og tilsatt sakte under omrøring til den oppnådde suspensjon som ble holdt ved værelsestemperatur. Etter endt tilsetning ble nitrogen boblet inn i tre timer. Residuet ble filtrert på et sintret glassfilter.

Kjemisk analyse av det løste produkt i filtratet viste følgende: Mg = 808 mol/l, Cl = 992 mmol/l, atomforhold Cl/Mg på 1,2.

Utbyttet av magnesiumklorid-2-fenylbutyrat var 90,5% av total tilført mengde $MgCl_2$.

REFERANSEEKSEMPEL 12

Fremstilling av titanklorid-"Versatat"

5,69 g (30 mmol, 3,3 ml, densitet 1,726 g/ml) av titantetraklorid ($TiCl_4$) ble oppløst i 200 ml n-dekan i en 500 ml reaktor med omrøring. 10,5 g (11,5 ml, 60 mmol) av "Versatin"-syre (midlere molekylvekt 175, d = 0,91 g/ml, med et molart forhold "Versatin"-syre/$MgCl_2$ på 2,0) ble under omrøring sakte tilsatt til oppløsningen som var oppvarmet til 80°C. Etter endt tilsetning ble nitrogen boblet inn i oppløsningen holdt ved 100°C i 5 timer for å lette fjerningen av dannet saltsyre. Etter denne periode ble oppløsningen avkjølt til værelsestemperatur (20-25°C) og analyse av den oppnådde oppløsning viste følgende: Ti = 146,1 mmol/l, Cl = 226 mmol/l, atomforhold Cl/Ti på 1,56.

REFERANSEEKSEMPEL 13

Fremstilling av titanklorid-citronellat

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 12, og det ble fylt i reaktoren:

- 5,69 g (30 mmol, 3,3 ml, densitet 1,726 g/ml), titantetraklorid,

- 200 ml n-dekan,
- 10,2 g (60 mmol) citronellsyre (11,1 ml, molekylvekt 170,3, d = 0,922 g/ml).

Det molare forhold citronellsyre/Ti var derfor 2,0.

Analyse av den oppnådde løsning viste følgende: Ti = 153,64 mmol/l, Cl = 248,2 mmol/l, atomforhold Cl/Ti på 1,61.

REFERANSEEKSEMPEL 14

Fremstilling av titanklorid-(2-etylheksanoat)

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 12, og det ble fylt i reaktoren:

- 5,69 g (30 mmol, 3,3 ml, densitet 1,726 g/ml) titantetraklorid,
- 200 ml n-dekan,
- 8,6 g (60 mmol) 2-etylheksansyre (9,6 ml, molekylvekt 144,22. d = 0,906 g/ml).

Det molare forhold 2-etylheksansyre/Ti var derfor lik 2,0.

Analyse av den oppnådde løsning viste følgende: Ti = 239,0 mmol/l, Cl = 392,6 mmol/l, atomforhold Cl/Ti på 1,64.

REFERANSEEKSEMPEL 15

Fremstilling av titanklorid-naftenat

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 12, og det ble fylt i reaktoren:

- 5,69 g (30 mmol, 3,3 ml, densitet 1,726 g/ml) titantetraklorid,
- 200 ml n-dekan,
- 15,8 g (60 mmol) naftensyre (16,3 ml, molekylvekt 264,22, d = 0,97 g/ml).

Det molare forhold naftensyre/Ti var derfor lik 2,0.

Analyse av den oppnådde løsning viste følgende: Ti = 233,3 mmol/l, Cl = 432,2 mmol/l, atomforhold Cl/Ti på 1,9.

REFERANSEEKSEMPEL 16

Fremstilling av vanadiumklorid-"Versatat"

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 12, og det ble fylt i reaktoren:

- 3,86 g (20 mmol, 2,13 ml, densitet 1,816 g/ml) vanadiumtetraklorid,
- 200 ml n-dekan,
- 7 g (40 mmol, 7,7 ml) "Versatin"-syre (midlere mole-

kylvekt 175, densitet 0,91 g/ml).

Det molare forhold "Versatin"-syre/V var derfor 2,0.

Analyse av den oppnådde løsning viste følgende: V = 68,5 mmol/l, Cl = 116,4 mmol/l, atomforhold Cl/V på 1,7.

REFERANSEEKSEMPEL 17

Fremstilling av hafniumklorid-"Versatat"

8,34 g (26 mmol) hafniumtetraklorid ($HfCl_4$) ble suspendert i 250 ml n-dekan i en 500 ml reaktor med omrøring. 9,1 g (10 ml, 52 mmol) av "Versatin"-syre (midlere molekylvekt 175, d = 0,91 g/ml, med et molart forhold "Versatin"-syre/$HfCl_2$ på 2,0) ble under omrøring sakte tilsatt suspensjonen som ble holdt ved værelsestemperatur. Etter endt tilsetning ble suspensjonen varmet til 100°C og nitrogen boblet inn i tre timer for å lette fjerningen av saltsyre. Etter denne periode ble suspensjonen filtrert varm og analyse av den oppnådde løsning viste følgende: Hf = 103,1 mmol/l, Cl = 214,4 mmol/l, atomforhold Cl/Hf på 2. Utbyttet av hafnium i løsningen var 85,3% i forhold til opprinnelig mengde.

REFERANSEEKSEMPEL 18

Fremstilling av zirkoniumklorid-"Versatat"

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i referanseeksempel 17, og det ble fylt i reaktoren:

- 8,49 g (36,4 mmol) zirkoniumtetraklorid,
- 200 ml n-dekan
- 12,7 g (72,8 mmol, 14,0 ml) "Versatin"-syre (midlere molekylvekt 175, densitet 0,91 g/ml)

Det molare forhold "Versatin"-syre/Zr var derfor 2,0.

Analyse av den oppnådde løsning viste følgende: Zr = 81,3 mmol/l, Cl = 126,8 mmol/l, atomforhold Cl/Zr på 1,56.

Utbyttet av zirkonium i løsning var 87,7% i forhold til opprinnelig mengde zirkonium.

REFERANSEEKSEMPEL 19

Fremstilling av hafniumklorid-2-fenylbutyrat

16,4 g (51,1 mmol) hafniumtetraklorid ($HfCl_4$) ble suspendert i 200 ml toluen i en 500 ml reaktor med omrøring. 16,8 g (102,2 mmol) 2-fenylsmørsyre oppløst i 100 ml toluen med molart forhold 2-fenylsmørsyre/$HfCl_4$ på 2,0, ble under omrøring tilsatt til suspensjonen som ble holdt ved værelsestemperatur. Etter endt tilsetning ble nitrogen boblet inn i 3

timer ved værelsestemperatur for å lette fjerningen av saltsyre. Etter denne periode ble suspensjonen filtrert varm og analyse av den oppnådde løsning viste følgende: Hf = 812 mmol/l, Cl = 1476 mmol/l, atomforhold Cl/Hf på 1,8. Utbyttet av hafnium i løsning var lik 95,1% av opprinnelig mengde hafnium.

EKSEMPEL 1

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{16,3}Al_{1,9}Cl_{36,2}RCOO_{0,76}$

238,1 mmol (620 ml løsning i n-dekan) av magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1 (atomforhold Cl/Mg = 1,2) og deretter 14,9 mmol (102 ml løsning i n-dekan) av titantetraklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12 (atomforhold Cl/Ti = 1,56) ble fylt i en 2000 ml reaktor med omrøring.

Ved en utførelsestemperatur på 30°C, ble 139,5 g (565,5 mmol) etylaluminiumseskiklorid (forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 3:1), fortynnet med n-dekan til 440 ml, tilsatt sakte dråpevis. Etter endt tilsetning ble suspensjonen varmet til 90°C i 2 timer og faststoffinnholdet ble så filtrert på et porøst filter av sintret glass.

Det ble således oppnådd 27,5 g av en fast katalysatorbestanddel som ble vasket med tre porsjoner 100 ml n-heptan. Den faste katalysatorbestanddel hadde følgende egenskaper:

- titaninnhold: 2,5 vekt%,
- magnesiuminnhold: 20,7 vekt%,
- aluminiuminnhold: 2,7 vekt%,
- klorinnhold: 67,2 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 6,9 vekt% (den organiske fraksjon er i realiteten sammensatt av syrerester av "Versatin"-syren),
- forholdet mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,98,
- overflateareal: 40 m^2/g,
- porøsitet: 70 volum%.

Dersom bestanddelene angis i forhold til deres atom-

forhold, kan den faste katalysatorbestanddel representeres med formelen:

$Ti_1Mg_{16,3}Al_{1,9}Cl_{36,2}RCOO_{0,76}$.

EKSEMPEL 2

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{4,1}Al_{0,36}Cl_{12,2}RCOO_{0,27}$

160 mmol (250 ml løsning i n-dekan) av magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1 og deretter 40 mmol (286 ml løsning i n-dekan) av titantetraklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12 ble fylt i en 2000 ml reaktor med omrøring.

Ved en utførelsestemperatur på 30°C, ble 108,9 g (440 mmol) etylaluminiumseskiklorid (forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 3:1), fortynnet med n-dekan til 340 ml, tilsatt sakte dråpevis. Etter endt tilsetning ble suspensjonen varmet til 90°C i 2 timer og faststoffinnholdet deretter filtrert på et porøst filter av sintret glass.

Det ble således oppnådd 24,5 g av en fast katalysatorbestanddel som ble vasket med tre porsjoner 100 ml n-heptan. Den faste katalysatorbestanddel hadde følgende egenskaper:

- titaninnhold: 7,5 vekt%,
- magnesiuminnhold: 15,6 vekt%,
- aluminiuminnhold: 1,5 vekt%,
- klorinnhold: 68,0 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 7,4 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,98.

Dersom bestanddelene angis i forhold til deres atomforhold, kan den faste katalysatorbestanddel representeres med formelen:

$Ti_1Mg_{4,1}Al_{0,36}Cl_{12,2}RCOO_{0,27}$

EKSEMPEL 3

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{7,6}Al_{0,87}Cl_{17,65}RCOO_{0,49}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med andre mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 160 mmol (416 ml løsning i n-dekan) magnesiumklorid-

"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,

- 20 mmol (144 ml løsning i n-dekan) titankloride-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12,
- 98,8 g (400 mmol) etylaluminiumseskiklorid (fortynnet med n-dekan til 313 ml),
- forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 3:1.

Analyser:

- titaninnhold: 5,0 vekt%,
- magnesiuminnhold: 18,9 vekt%,
- aluminiuminnhold: 2,4 vekt%,
- klorinnhold: 64,7 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,0 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,98.

Formel: $Ti_1Mg_{7,6}Al_{0,87}Cl_{17,65}RCOO_{0,49}$

EKSEMPEL 4

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{10,6}Al_{2,1}Cl_{25,8}RCOO_{0,64}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med andre mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 100 mmol (106 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,
- 10 mmol (11,7 ml løsning i n-dekan) titankloride-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12,
- 60,5 g (245 mmol) etylaluminiumseskiklorid (fortynnet med n-dekan til 190 ml),
- forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 3:1.

Analyser:

- titaninnhold: 3,45 vekt%,
- magnesiuminnhold: 18,5 vekt%,
- aluminiuminnhold: 4,1 vekt%,
- klorinnhold: 65,9 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 8,0 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,99.

Formel: $Ti_1Mg_{10,6}Al_{2,1}Cl_{25,8}RCOO_{0,64}$

EKSEMPEL 5

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{16,6}Al_{2,6}Cl_{38,6}RCOO_{1,13}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med andre mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 160 mmol (170 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,
- 10 mmol (11,7 ml løsning i n-dekan) titanklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12,
- 78,4 g (316 mmol) etylaluminiumseskiklorid (fortynnet med n-dekan til 250 ml),
- forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 2,5/1.

Analyser:

- titaninnhold: 2,3 vekt%,
- magnesiuminnhold: 19,3 vekt%,
- aluminiuminnhold: 3,3 vekt%,
- klorinnhold: 65,6 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,5 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,97.

Formel: $Ti_1Mg_{16,6}Al_{2,6}Cl_{38,6}RCOO_{1,13}$

EKSEMPEL 6

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{16,6}Al_{3,3}Cl_{40}RCOO_{1,1}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med ulike mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 160 mmol (170 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,
- 10 mmol (11,7 ml løsning i n-dekan) titanklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12,
- 62,7 g (253,3 mmol) etylaluminiumseskiklorid (fortynnet med n-dekan til 250 ml),
- forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 2:1.

Analyser:

- titaninnhold: 2,2 vekt%,
- magnesiuminnhold: 18,8 vekt%,
- aluminiuminnhold: 4,1 vekt%,

- klorinnhold: 66,1 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 8,8 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,98.

Formel: $Ti_1Mg_{16,6}Al_{3,3}Cl_{40}RCOO_{1,1}$

EKSEMPEL 7

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{18}Al_3Cl_{39,3}RCOO_{1,25}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med ulike mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 160 mmol (230 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,
- 10 mmol (11,7 ml løsning i n-dekan) titanklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12,
- 47 g (190 mmol) etylaluminiumseskiklorid (fortynnet med n-dekan til 150 ml),
- forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 1,5/1.

Analyser:

- titaninnhold: 2,2 vekt%,
- magnesiuminnhold: 20 vekt%,
- aluminiuminnhold: 3,7 vekt%,
- klorinnhold: 64,8 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 10 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,97.

Formel: $Ti_1Mg_{18}Al_3Cl_{39,3}RCOO_{1,25}$

EKSEMPEL 8

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{19}Al_{4,8}Cl_{43}RCOO_{1,25}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med andre mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 160 mmol (230 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,
- 10 mmol (11,7 ml løsning i n-dekan) titanklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12,
- 88,4 g (570 mmol) isobutylaluminiumdiklorid (fortynnet med n-dekan til 260 ml),
- forhold mellom kloratomene i isobutylaluminiumdi-

kloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 3/1.

Analyser:

- titaninnhold: 2 vekt%,
- magnesiuminnhold: 18,9 vekt%,
- aluminiuminnhold: 6 vekt%,
- klorinnhold: 64 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,1 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 1.

Formel: $Ti_1Mg_{19}Al_{4,8}Cl_{43}RCOO_{1,25}$

EKSEMPEL 9

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{18}Al_3Cl_{39,3}RCOO_{1,4}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med andre mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 131 mmol (190 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,
- 8,2 mmol (9,6 ml løsning i n-dekan) titanklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12,
- 36,4 g (233,3 mmol) isobutylaluminiumdiklorid (fortynnet med n-dekan til 110 ml),
- forhold mellom kloratomene i isobutylaluminiumdikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 1,5/1.

Analyser:

- titaninnhold: 2,2 vekt%,
- magnesiuminnhold: 20 vekt%,
- aluminiuminnhold: 3,7 vekt%,
- klorinnhold: 64,8 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 11,3 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,97.

Formel: $Ti_1Mg_{18}Al_3Cl_{39,3}RCOO_{1,4}$

EKSEMPEL 10

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{16,4}Al_{3,5}Cl_{37,2}RCOO_{1,1}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med andre mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 174 mmol (550 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-citronellat fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 6,

- 10,8 mmol (70 ml løsning i n-dekan) titankloridcitronellat fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 13,
- 145,3 g (587,1 mmol) etylaluminiumseskiklorid (fortynnet med n-dekan til 460 ml),
- forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 3/1.

Analyser:

- titaninnhold: 2,3 vekt%,
- magnesiuminnhold: 19,3 vekt%,
- aluminiuminnhold: 4,6 vekt%,
- klorinnhold: 64,6 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,2 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,98.

Formel: $Ti_1Mg_{16,4}Al_{3,5}Cl_{37,2}RCOO_{1,1}$

EKSEMPEL 11

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{16,2}Al_{1,7}Cl_{36}RCOOO_{1,6}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med andre mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 202 mmol (650 ml hydrokarbonløsning) magnesiumkloridnaftenat fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 10,
- 12,6 mmol (56 ml løsning i n-dekan) titankloridnaftenat fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 15,
- 168,6 g (681 mmol) etylaluminiumseskiklorid (fortynnet med n-dekan til 540 ml),
- forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 3/1.

Analyser:

- titaninnhold: 2,5 vekt%,
- magnesiuminnhold: 20 vekt%,
- aluminiuminnhold: 2,4 vekt%,
- klorinnhold: 66 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,1 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,99.

Formel: $Ti_1Mg_{16,2}Al_{1,7}Cl_{36}RCOOO_{1,6}$

EKSEMPEL 12

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{16,2}Al_2Cl_{38,3}RCOOO_{1,3}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med andre mengder av de tilsatte bestanddeler:

- 200 mmol (580 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-2-etylheksanoat fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 8,
- 12,5 mmol (52 ml løsning i n-dekan) titanklorid-2-etylheksanoat fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 14,
- 167 g (675 mmol) etylaluminiumseskiklorid (fortynnet med n-dekan til 530 ml),
- forhold mellom kloratomene i etylaluminiumseskikloridet og alkoksyl- og karboksylgruppene = 3/1.

Analyser:

- titaninnhold: 2,3 vekt%,
- magnesiuminnhold: 19,1 vekt%,
- aluminiuminnhold: 2,6 vekt%,
- klorinnhold: 66,8 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,2 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,98.

Formel: $Ti_1Mg_{16,2}Al_2Cl_{38,3}RCOOO_{1,3}$

EKSEMPEL 13

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Hf_{1,93}Mg_8Al_3Cl_{32,7}RCOO_{0,8}$

80 mmol (148 ml hydrokarbonløsning) av magnesium-klorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 3, 10 mmol (37,5 ml hydrokarbonløsning) av titanklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12 og 30 mmol (300 ml hydrokarbonløsning) av hafniumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 17, ble fylt i en 2000 ml reaktor med omrøring.

Ved værelsestemperatur ble 84,1 g (340 mmol) av etylaluminiumseskiklorid fortynnet til 290 ml med n-dekan (forhold mellom kloratomer i etylaluminiumseskiklorid og alkoksyl- og karboksylgrupper = 3/1) tilsatt sakte dråpevis. Etter endt tilsetning ble suspensjonen varmet til 90°C i 2 timer og fast stoff ble deretter filtrert på et porøst filter av sintret glass.

Det ble oppnådd 19,5 g av en fast katalysatorbestanddel som ble vasket med fire porsjoner 100 ml n-heptan. Den faste katalysatorbestanddel hadde følgende kjennetegn:

- titaninnhold: 2,4 vekt%,
- hafniuminnhold: 17,5 vekt%,
- magnesiuminnhold: 9,9 vekt%,
- aluminiuminnhold: 4,1 vekt%,
- klorinnhold: 59,1 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 7,0 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,92.

Med angivelse av bestanddelenes atomforhold, kan den faste katalysatorbestanddel representeres med formelen:

$Ti_1Hf_{1,93}Mg_8Al_3Cl_{32,7}RCOO_{0,8}$

EKSEMPEL 14

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Zr_{1,2}Mg_8Al_{1,6}Cl_{29,8}RCOO_{0,8}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 13, ved å starte med:

- 80 mmol (148 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 3,
- 10 mmol (37,5 ml hydrokarbonløsning) titanklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12,
- 30 mmol (370 ml hydrokarbonløsning) zirkoniumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 18, og
- 84,1 g (340 mmol) fortynnet til 290 ml med n-dekan, av etylaluminiumseskiklorid (forhold mellom kloratomer i etylaluminiumseskiklorid og alkoksyl- og karboksylgrupper = 3/1).

Det ble oppnådd en fast katalysatorbestanddel med følgende kjennetegn:

- titaninnhold: 3,1 vekt%,
- zirkoniuminnhold: 7,2 vekt%,
- magnesiuminnhold: 12,8 vekt%,
- aluminiuminnhold: 2,9 vekt%,
- klorinnhold: 65 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,0 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,92.

Formel: $Ti_1Zr_{1,2}Mg_8Al_{1,6}Cl_{29,8}RCOO_{0,8}$.

EKSEMPEL 15

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Ti_1Mg_{1,1}Al_{0,22}Cl_{4,5}RCOO_{1,8}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 1, ved å starte med:

- 85,6 mmol (155 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 2,
- 85,6 mmol (100 ml hydrokarbonløsning) av titanklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 12,
- 36,7 g (304,6 mmol) dietylaluminiummonoklorid fortynnet med 250 ml n-dekan (forhold mellom kloratomer i dietylaluminiummonoklorid og alkoksyl- og karboksylgrupper = 0,75/1).

Suspensjonen ble varmet til 60°C i én time, deretter avkjølt og filtrert på et porøst filter.

Det ble oppnådd en fast katalysatorbestanddel med følgende kjennetegn:

- titaninnhold: 8,6 vekt%,
- magnesiuminnhold: 4,8 vekt%,
- aluminiuminnhold: 0,82 vekt%,
- klorinnhold: 25,0 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 60,8 vekt%,
- forhold mellom titan i treverdig tilstand og summen av titan i treverdig og fireverdig tilstand: 0,9.

Formel: $Ti_1Mg_{1,1}Al_{0,22}Cl_{4,5}RCOO_{1,8}$

EKSEMPEL 16

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$V_1Mg_{2,1}Cl_{5,3}RCOO_{0,2}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 1, ved å starte med:

- 100 mmol (210 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,
- 50 mmol (635 ml hydrokarbonløsning) vanadiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 16,
- 80,4 g (325 mmol) etylaluminiumseskiklorid fortynnet til 235 ml med n-dekan (forhold mellom kloratomer i aluminiumseskiklorid og alkoksyl- og karboksylgrupper = 3,1/1).

Suspensjonen ble varmet til 90°C i 2 timer, avkjølt

og filtrert på et porøst filter.

Det ble oppnådd 14 g av en fast katalysatorbestanddel som ble vasket med tre porsjoner av 100 ml n-heptan. Katalysatorbestanddelen hadde følgende kjennetegn:

- vanadiuminnhold: 16 vekt%,
- magnesiuminnhold: 15,2 vekt%,
- klorinnhold: 59 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,8 vekt%,

Formel: $V_1Mg_{2,1}Cl_{5,3}RCOO_{0,2}$

EKSEMPEL 17

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$V_1Mg_{6,2}Al_{2,0}Cl_{15,6}RCOO_{0,5}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 16, ved å starte med:

- 240 mmol (505 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,
- 30 mmol (381 ml hydrokarbonløsning) vanadiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 16,
- 148,5 g (600 mmol, 471 ml hydrokarbonløsning) etylaluminiumseskiklorid fortynnet til 235 ml med n-dekan (forhold mellom kloratomer i etylaluminiumseskiklorid og alkoksyl- og karboksylgrupper = 3/1).

Den oppnådde katalysator hadde følgende kjennetegn:

- vanadiuminnhold: 5,7 vekt%,
- magnesiuminnhold: 17 vekt%,
- aluminiuminnhold: 6,1 vekt%,
- klorinnhold: 62 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,5 vekt%,

Formel: $V_1Mg_{6,2}Al_{2,0}Cl_{15,6}RCOO_{0,5}$

EKSEMPEL 18

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Hf_1Mg_1Al_{0,1}Cl_{4,8}RCOO_{0,15}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 1, ved å starte med:

- 200 mmol (476 ml hydrokarbonløsning) magnesiumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 1,
- 200 mmol (540 ml hydrokarbonløsning) hafniumklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 17,
- 210,4 g (850 mmol) etylaluminiumseskiklorid fortynnet

til 668 ml med n-dekan (forhold mellom kloratomer i etylaluminiumseskiklorid og alkoksyl- og karboksylgrupper = 3/1).

Den oppnådde katalysator hadde følgende kjennetegn:

- hafniuminnhold: 44,4 vekt%,
- magnesiuminnhold: 6,0 vekt%,
- aluminiuminnhold: 0,7 vekt%,
- klorinnhold: 42,3 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 6,6 vekt%,

Formel: $Hf_1Mg_1Al_{0,1}Cl_{4,8}RCOO_{0,15}$

EKSEMPEL 19

Fremstilling av katalysatorbestanddel:

$Hf_1Mg_{1,7}Al_{0,7}Cl_{9,1}RCOO_{0,3}$

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 1, ved å starte med:

- 16 mmol (20 ml toluenløsning) av magnesiumklorid-2-fenylbutyrat fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 11,
- 16 mmol (20 ml toluenløsning) av hafniumklorid-2-fenylbutyrat fremstilt som beskrevet i referanseeksempel 19,
- 16,8 g (68 mmol, 50 ml hydrokarbonløsning) av etylaluminiumseskiklorid fortynnet til 235 ml med n-dekan (forhold mellom kloratomer i etylaluminiumseskiklorid og alkoksyl- og karboksylgrupper = 3/1).

Den fremstilte katalysator hadde følgende egenskaper:

- hafniuminnhold: 28,9 vekt%,
- magnesiuminnhold: 6,7 vekt%,
- aluminiuminnhold: 3,0 vekt%,
- klorinnhold: 52,3 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 9,1 vekt%,

Formel: $Hf_1Mg_{1,7}Al_{0,7}Cl_{9,1}RCOO_{0,3}$

EKSEMPEL 20

Katalysatorbestanddelene fra eksempler 1-12 ble anvendt ved polymerisasjonsforsøk med etylen ved anvendelse av løsningsmiddel- og suspensjonsteknikken. Nærmere bestemt ble følgende produkter fylt i en 5 l autoklav med omrøring, i denne rekkefølge: 1.900 ml vannfritt n-heptan, 0,228 g aluminiumtrietyl og 5,5 mg fast katalysatorbestanddel. Reaktorens temperatur ble bragt til 80°C og reaktoren satt under trykk med hydrogen, opp til et trykk på 313,8 kPa. Etylen ble deretter tilført inntil trykket var 882,6 kPa, og dette trykk ble

holdt i ytterligere to timer med kontinuerlig tilførsel av etylen. Ved slutten av denne periode ble polymerisasjonen stoppet og 20 ml av en 10 vekt%-ig alkoholløsning av ionol ble tilført reaktoren.

Følgende verdier ble bestemt:

- produktivitet, angitt som kg dannet polyetylen pr. g fast katalysatorbestanddel,
- utbytte, angitt som kg polyetylen pr. g titan i den faste katalysatorbestanddel,
- smelteindeks (MI 190°C/2,16 kg) for det fremstilte polyetylen, bestemt i henhold til ASTM-D 1238 E, og uttrykt i g/10 min,
- skjærsensitivitet (SS = forholdet mellom MI målt med 21,6 og 2,16 kg belastning) for det fremstilte polyetylen, bestemt i henhold til ASTM-D 1238 E.

Resultatene er gitt i Tabell 1 nedenfor.

TABELL 1

Katalysator Eks.nr.	Produktivitet	Utbytte	MI	SS
1	38,2	1.530	0,37	46
2	27,2	362	0,28	46
3	42,5	850	0,25	41
4	41,5	1.204	0,30	43
5	35,3	1.535	0,48	41
6	36,6	1.664	0,48	40
7	48,1	2.185	2,1	33
8	33,1	1.655	0,54	45
9	50,5	2.296	1,62	28
10	24,7	1.073	0,24	47
11	35,3	1.411	0,33	40
12	32,4	1.413	0,29	48

EKSEMPEL 21

Følgende produkter ble i denne rekkefølge fylt i en 5 l reaktor med omrøring: 0,6 g aluminiumtriisobutyl og 36 g

fast katalysatorbestanddel fremstilt som beskrevet i eksempel 13. Reaktoren ble bragt til en temperatur på 85°C og satt under trykk med hydrogen opp til et trykk på 755 kPa. Etylen ble deretter tilført inntil trykket var 1078 kPa, og disse betingelser ble holdt slik i ytterligere to timer ved kontinuerlig tilførsel av etylen (forholdet hydrogen/etylen var 2,3). Ved slutten av denne periode ble polymerisasjonen stoppet og 20 ml av en 10 vekt%-ig alkoholløsning av ionol ble fylt i reaktoren.

Det ble fremstilt et polyetylen med en produktivitet på 14,2 kg pr. g fast bestanddel og et utbytte på 590 kg pr. g titan i den faste bestanddel. Polyetylenet hadde en smelteindeks på 1,03 g/10 min og en skjærsensitivitetsverdi på 92 (ASTM-D 1238, E).

EKSEMPEL 22

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som ved polymerisasjonsforsøket i eksempel 21 med katalysatoren fra eksempel 13 og med et forhold hydrogen/etylen på 0,57.

Det ble fremstilt et polyetylen med en produktivitet på 25,2 kg/g fast bestanddel og et utbytte på 1050 kg/g titan i den faste bestanddel. Polyetylenet hadde en smelteindeks på 0,2 g/10 min og en skjærsensitivitet på 15 (ASTM-D 1238, P).

EKSEMPEL 23

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som ved polymerisasjonsforsøket i eksempel 21 med et forhold hydrogen/etylen på 1,94 og med katalysatoren fra eksempel 14.

Det ble fremstilt et polyetylen med en produktivitet på 12,4 kg/g fast katalysatorbestanddel og et utbytte på 400 kg/g titan i den faste bestanddel. Polyetylenet hadde en smelteindeks på 5,2 g/10 min og en skjærsensitivitet på 60 (ASTM-D 1238, E).

EKSEMPEL 24

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som ved polymerisasjonsforsøket i eksempel 20, ved anvendelse av 16,9 g av den faste katalysatorbestanddel fra eksempel 15, en polymerisasjonstemperatur på 90°C og et totaltrykk på 980,7 kPa og med et forhold hydrogen/etylen på 0,71.

Det ble fremstilt et polyetylen med en produktivitet på 25,3 kg/g fast bestanddel og et utbytte på 294 kg/g titan i

den faste bestanddel. Polyetylenet hadde en smelteindeks på 6,8 g/10 min og en skjærsensitivitet på 29,5 (ASTM-D 1238, E).

EKSEMPEL 25

I en omrørt 1 l reaktor ble det fylt i rekkefølge: 500 ml vannfritt n-heptan, 0,1 g aluminiumtriisobutyl (0,5 ml av en 1 molar løsning) og reaktorens temperatur ble bragt til 50°C. Reaktoren ble satt under trykk med propylen til et trykk på 392 kPa. Etter at faselikevekt var oppnådd, ble tilførselen av propylen avbrutt og den faste katalysatorbestanddel fra eksempel 15 ble i en mengde av 2,8 mg trykket inn i reaktoren med en strøm av etylen opp til et trykk på 490 kPa. Polymerisasjonen ble fortsatt i 0,5 time og deretter avbrutt ved at det i reaktoren ble innført 20 ml av en 10 vekt% alkoholløsning av ionol.

Det ble fremstilt en etylen-propylen-kopolymer med et utbytte på 159,2 kg/g titan i den faste katalysatorbestanddel og pr. time. Kopolymeren hadde et grenseviskositetstall beregnet i dekalin ved 135°C på 3,3 dl/g. Kopolymerens sammensetning bestemt ved kjernemagnetisk resonans var: propylenenheter 37,6 vekt% (28,7 mol%), etylenenheter 62,4 vekt% (71,3 mol%).

EKSEMPEL 26

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i polymerisasjonsforsøket i eksempel 20, med den faste katalysatorbestanddel fra eksempel 16 (16,2 mg) og med aluminiumtriisobutyl (3 mmol, 0,6 g) og med følgende betingelser: temperatur 80°C, totaltrykk på 784,5 kPa, forhold hydrogen/etylen på 0,13.

Det ble fremstilt et polyetylen med en produktivitet på 0,33 kg/g fast bestanddel og et utbytte på 5,77 kg/g vanadium i den faste bestanddel. Polymeren hadde en smelteindeks på 0,135 g/10 min og en skjærsensitivitet på 17 (ASTM-D 1238, P).

EKSEMPEL 27

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som ved polymerisasjonsforsøket i eksempel 20, med den faste katalysatorbestanddel fra eksempel 17 (11,6 mg) og med aluminiumtriisobutyl (0,16 g, 0,8 mmol) og med følgende betingelser: temperatur 80°C, etylentrykk 294,2 kPa og tid lik 2 timer.

Det ble oppnådd et polyetylen med en produktivitet på

3,5 kg/g fast bestanddel og med et utbytte på 61,8 kg/g vanadium i den faste bestanddel.

EKSEMPEL 28

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som ved polymerisasjonsforsøket i eksempel 20 med den faste katalysatorbestanddel fra eksempel 18, og med følgende betingelser: temperatur 85°C, totaltrykk 1078 kPa og hydrogen/etylen-forhold lik 1,3.

Det ble fremstilt et polyetylen med et utbytte på 5,4 kg/g hafnium i den faste bestanddel.

EKSEMPEL 29

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som ved polymerisasjonsforsøket i eksempel 20 med 141 mg av den faste katalysatorbestanddel fra eksempel 19, og med følgende betingelser: temperatur 85°C, totaltrykk 1078 kPa og hydrogen/etylen-forhold lik 1,3.

Det ble fremstilt et polyetylen med et utbytte på 11 kg/g hafnium i den faste bestanddel.

EKSEMPEL 30

Den faste katalysatorbestanddel fremstilt som beskrevet i eksempel 1, ble anvendt ved et kopolymerisasjonsforsøk med etylen og buten-1 utført kontinuerlig ved høyt trykk og høy temperatur.

Nærmere bestemt ble det anvendt et reaktorkammer med en kapasitet på 0,5 l, utstyrt med turbinrører, bølgebryter og termostatsystem. Følgende strømmer ble tilført på toppen av reaktoren:

- en strøm av etylen og buten-1 (vektforhold 32:68) med en totalhastighet på 25 kg/time,
- en oppløsning av aluminiumtrietyl i heksan (konsentrasjon 9 mmol/l) i en mengde av ca. 0,06 mmol aluminiumtrietyl for hver kg gassblanding (etylen og buten-1),
- en suspensjon i vaselin og paraffinolje av den faste katalysatorbestanddel fremstilt i eksempel 1, i en mengde av 11,1 mg tørr katalysator pr. kg gassblanding (etylen-buten-1), lik 0,0063 mmol titan for hver kg gassblanding.

Reaktantenes temperatur ved tilførselen var 60°C og

polymerisasjonstemperaturen 230°C, røreren gikk med 1700 opm, reaktantenes midlere oppholdstid i reaktoren var ca. 40 sekunder ved et trykk på 117,7 MPa.

Kopolymerisasjonsproduktet ble tatt ut kontinuerlig fra bunnen av reaktoren og underkastet en første trykkavlastning i en separator ved høyt trykk (29,4 MPa), fulgt av en andre trykkavlastning i en separator ved lavt trykk (98-490 kPa). En deaktivator for katalysatorsystemet (glyserin) ble sprøytet inn i reaktorens utløp. De uomsatte monomerer som ble fraskilt ved trykkavlastningsbehandlingen ble resirkulert etter å være blitt renset og blandet med frisk monomer. Kopolymeren ble utvunnet ved anvendelse av en ekstruder forbundet med en lavtrykksseparator.

Den kontinuerlige utførelse pågikk i 48 timer, og følgende resultater ble oppnådd:

- omdannelse av monomerer pr. gjennomløp: 15,2 vekt%,
- gjennomsnittlig produksjon pr. time av etylen-buten-1-kopolymer: 3,8 kg/h,
- kopolymerens smelteindeks (190°C/2,16 kg): 4,2 dg/min (ASTM-D 1238, E),
- kopolymerens skjærsensitivitet: 33 (ASTM-D 1238, E),
- kopolymerens densitet målt ved 23°C: 0,9244 g/ml,
- utbytte i kg polymer pr. g titan: 500.

EKSEMPEL 31

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 30, med en polymerisasjonstemperatur på 210°C, et vektforhold etylen/buten-1 i fødestrømmen på 32/68 og med et atomforhold Al/Ti i katalysatoren lik 8. Det ble oppnådd 12,8 vekt% omsetning av monomerene pr. passering og det ble produsert 3,2 kg/h av en etylen/buten-1-kopolymer med et utbytte på 700 kg/g Ti, og polymeren hadde en smelteindeks på 1,7 dg/min, en skjærsensitivitet på 32 og en densitet på 0,9232 g/ml.

EKSEMPEL 32

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 30, med en polymerisasjonstemperatur på 240°C, et vektforhold etylen/buten-1 i fødestrømmen på 32/68 og med et atomforhold Al/Ti i katalysatoren lik 5. Det ble oppnådd 16,4 vekt% omsetning av monomerene pr. passering og det ble produsert 4,1 kg/h av en etylen/buten-1-kopolymer med et utbytte på 420 kg/g

Ti, og polymeren hadde en smelteindeks på 6,5 dg/min og en densitet på 0,9211 g/ml.

EKSEMPEL 33

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 30, med en polymerisasjonstemperatur på 225°C, et vektforhold etylen/buten-1 i fødestrømmen på 20/80 og med et atomforhold Al/Ti i katalysatoren lik 5. Det ble oppnådd 14,4 vekt% omsetning av monomerene pr. passering og det ble produsert 3,6 kg/h av en etylen/buten-1-kopolymer med et utbytte på 400 kg/g Ti, og polymeren hadde en smelteindeks på 7,8 dg/min, en skjærsensitivitet på 38 og en densitet på 0,9060 g/ml.

EKSEMPEL 34

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 30, med en polymerisasjonstemperatur på 214°C, et vektforhold etylen/buten-1 i fødestrømmen på 22/78 og med et atomforhold Al/Ti i katalysatoren lik 6. Det ble oppnådd 12,0 vekt% omsetning av monomerene pr. passering og det ble produsert 3,0 kg/h av en etylen/buten-1-kopolymer med et utbytte på 833 kg/g Ti, og polymeren hadde en smelteindeks på 3,1 dg/min og en densitet på 0,9079 g/ml.

EKSEMPEL 35

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 30, med en polymerisasjonstemperatur på 211°C, et vektforhold etylen/buten-1 i fødestrømmen på 20/80 og med et atomforhold Al/Ti i katalysatoren lik 5. Det ble oppnådd 13,2 vekt% omsetning av monomerene pr. passering og det ble produsert 3,3 kg/h av en etylen/buten-1-kopolymer med et utbytte på 893 kg/g Ti, og polymeren hadde en smelteindeks på 2,7 dg/min og en densitet på 0,9014 g/ml.

EKSEMPEL 36

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 30, med en polymerisasjonstemperatur på 205°C, et vektforhold etylen/buten-1 i fødestrømmen på 13/87 og med et atomforhold Al/Ti i katalysatoren lik 4. Det ble oppnådd 12,4 vekt% omsetning av monomerene pr. passering og det ble produsert 3,1 kg/h av en etylen/buten-1-kopolymer med et utbytte på 575 kg/g Ti, og polymeren hadde en smelteindeks på 6,2 dg/min og en densitet på 0,8897 g/ml.

EKSEMPEL 37

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 30, med en polymerisasjonstemperatur på 205°C, et vektforhold etylen/buten-1 i fødestrømmen på 8/92 og med et atomforhold Al/Ti i katalysatoren lik 5. Det ble oppnådd 14,4 vekt% omsetning av monomerene pr. passering og det ble produsert 3,6 kg/h av en etylen/buten-1-kopolymer med et utbytte på 530 kg/g Ti, og polymeren hadde en densitet på 0,8760 g/ml og smelteindeks på 22,8 dg/min.

EKSEMPEL 38

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 30 ved anvendelse av den faste katalysatorbestanddel fra eksempel 13, med en polymerisasjonstemperatur på 230°C, et vektforhold etylen/buten-1 i fødestrømmen på 28/72 og med et atomforhold Al/Ti i katalysatoren lik 8. Det ble oppnådd 12,8 vekt% omsetning av monomerene pr. passering og det ble produsert 3,2 kg/h av en etylen/buten-1-kopolymer med et utbytte på 450 kg/g Ti, og polymeren hadde en smelteindeks på 0,5 dg/min, en skjærsensitivitet på 45 og en densitet på 0,921 g/ml.

EKSEMPEL 39

Den faste katalysatorbestanddel fremstilt som beskrevet i eksempel 1, ble anvendt ved et kopolymerisasjonsforsøk med etylen og propylen ved kontinuerlig utførelse ved høyt trykk og høy temperatur Nærmere bestemt ble det anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel 30, og det ble tilført en strøm av etylen og propylen med 30 kg/h, med et vektforhold mellom dem på 35/65 og med en innløpstemperatur på 60°C. Polymerisasjonen ble utført ved 220°C og med et atomforhold Al/Ti i katalysatoren på 6. Det ble oppnådd en omsetning på 11 vekt% av monomerene pr. passering og det ble produsert 3,3 kg/h av en etylen/propylenkopolymer med et utbytte på 550 kg/g Ti, med en smelteindeks på 15 dg/min en densitet på 0,895 g/ml.

EKSEMPEL 40

400 ml n-heptan inneholdende 0,158 g (0,8 ml av en 1 molar løsning) aluminiumtriisobutyl ble fylt i en omrørt 1 l reaktor. Temperaturen ble bragt til 65°C og 7,6 mg av den faste katalysatorbestanddel fremstilt i eksempel 1 ble tilført og trykket inn i reaktoren med propylen, opp til et trykk på 490 kPa. Trykket ble opprettholdt og propylen tilført i ytter-

ligere fire timer. Ved slutten av denne periode ble polymerisasjonen avbrutt og 20 ml av en 10 vekt%-ig alkoholløsning av ionol ble tilført reaktoren.

Det ble produsert polypropylen med en produktivitet på 7,0 kg/g fast bestanddel og med et utbytte på 278,9 kg/g titan i den faste bestanddel.

EKSEMPEL 41

Følgende produkter ble i rekkefølge tilført en omrørt 0,5 l reaktor: 300 ml n-heptan, 30 g (46 ml) 4-metyl-1-penten og 0,109 g aluminiumtriisobutyl. Temperaturen ble bragt til 60°C og 17,3 g av den faste katalysatorbestanddel fremstilt i eksempel 1 ble tilført. Polymerisasjonen ble fortsatt i én time, deretter avbrutt og 20 ml av en 10 vekt%-ig alkoholløsning av ionol ble ført inn i reaktoren.

Det ble produsert poly-4-metyl-1-penten med en produktivitet på 1,5 kg/g fast bestanddel og med et utbytte på 58,6 kg/g titan i den faste bestanddel. Polymeren hadde et grenseviskositetstall i dekalin ved 135°C på 5,7 dl/g.

EKSEMPEL 42

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 41, og det ble tilført 17,3 mg av den faste katalysatorbestanddel fremstilt i eksempel 3.

Det ble produsert poly-(4-metyl-1-penten) med en produktivitet på 1,21 kg pr. g fast bestanddel og med et utbytte på 24,2 kg pr. g titan i den faste bestanddel. Polymeren hadde et grenseviskositetstall ved 135°C på 5,9 dl/g.

EKSEMPEL 43

Følgende produkter ble i rekkefølge fylt i en omrørt 0,5 l reaktor: 300 ml n-heptan, 35 g 1-heksen og 0,099 g aluminiumtriisobutyl. Ved en temperatur på 25°C ble deretter 19,2 mg av den faste katalysatorbestanddel fremstilt i eksempel 1 tilført. Polymerisasjonen ble fortsatt i én time, deretter avbrutt og 20 ml av en 10 vekt%-ig alkoholløsning av ionol innført i reaktoren.

Det ble produsert poly-1-heksen med en produktivitet på 1,28 kg pr. g fast bestanddel og med et utbytte på 50,8 kg pr. g titan i den faste bestanddel. Polymeren hadde et grenseviskositetstall i dekalin ved 135°C på 2,1 dl/g.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 1

En fast katalysatorbestanddel ble fremstilt i henhold til den generelle fremgangsmåte beskrevet i eksempel 1, ved å starte med:

- 176,8 mmol (18,9 g) av en magnesiumkloridbærer med de egenskaper som er spesifisert i beskrivelsen,
- 11,0 mmol (13,0 ml) av en løsning av titanklorid-"Versatat" fremstilt som beskrevet i referanse-eksempel 12 (titaninnhold 856,1 mmol/l),
- 16,3 g (66,2 mmol) fortynnet til 52 ml med n-dekan, av etylaluminiumseskiklorid (forholdet mellom klor-atomene i etylaluminiumseskiklorid og alkoksyl- og karboksylgruppene var lik 3/1).

Det ble oppnådd en fast katalysatorbestanddel med følgende kjennetegn:

- titaninnhold: 2,4 vekt%,
- magnesiuminnhold: 20,8 vekt%,
- aluminiuminnhold: 2,7 vekt%,
- klorinnhold: 72 vekt%,
- innhold av organisk fraksjon: 2,1 vekt%,

Formel: $Ti_1Mg_{17}Al_2Cl_{39,9}$.

Denne faste katalysatorbestanddel ble anvendt ved et polymerisasjonsforsøk med etylen, utført ved polymerisasjons-betingelsene i eksempel 20.

Følgende verdier ble bestemt:

- produktivitet 16,0 g polyetylen pr. g fast katalysa-torbestanddel,
- utbytte 666 kg polyetylen pr. g titan i den faste katalysatorbestanddel,
- smelteindeks 1,0 g/10 min (ASTM-D 1238, E),
- skjærsensitivitet 36 (ASTM-D 1238, E).

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 2

Det ble fremstilt en fast katalysatorbestanddel ved å starte med forstøvningstørket etanolisk magnesiumklorid, titantetraklorid og dietylaluminiumklorid, i henhold til eksempel 1 i europeisk patentsøknad, publikasjon nr. 243 327.

Denne faste katalysatorbestanddel ble anvendt ved et polymerisasjonsforsøk med etylen, utført ved polymerisasjons-betingelsene i eksempel 20.

Følgende verdier ble bestemt:

- produktivitet 18,1 g polyetylen pr. g fast katalysatorbestanddel,
- utbytte 604 kg polyetylen pr. g titan i den faste katalysatorbestanddel,
- smelteindeks 1,1 g/10 min (ASTM-D 1238, E),
- skjærsensitivitet 35 (ASTM-D 1238, E).

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 3

Det ble fremstilt en fast katalysatorbestanddel ved å starte med forstøvningstørket etanolisk magnesiumklorid, titantetra-n-butylat og dietylaluminiumklorid, i henhold til US patentskrift nr. 4 843 049.

$Ti_1Mg_{0,96}Al_{0,46}Cl_{3,96}(Et+OEt+OBu)_{2,23}$

Den faste katalysatorbestanddel ble anvendt ved et polymerisasjonsforsøk med etylen i henhold til eksempel 24.

Det ble produsert et polyetylen med en produktivitet på 12,1 kg pr. g fast katalysatorbestanddel og med et utbytte på 100 kg pr. g titan i den faste bestanddel. Polyetylenet hadde en smelteindeks på 6,6 g/10 min og en skjærsensitivitet på 27,2 (ASTM-D 1238, E).

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 4

Det ble fremstilt en fast katalysatorbestanddel ved å følge den generelle fremgangsmåte beskrevet i eksempel 13, ved å starte med:

- 23 mmol (7,8 g) titan-tetra-n-butylat,
- 34,6 mmol (16,3 g) hafnium-tetra-n-butylat,
- 184 mmol (19,7 g) magnesiumklorid-bærer med egenskaper som spesifisert i beskrivelsen,
- 68,5 g (276,4 mmol) etylaluminiumseskiklorid (forholdet mellom kloratomene i aluminiumseskiklorid og alkoksylgruppene var lik 3/1).

Det ble oppnådd en fast katalysatorbestanddel med følgende egenskaper:

- titaninnhold: 2,9 vekt%,
- hafniuminnhold: 16,3 vekt%,
- magnesiuminnhold: 12,7 vekt%,
- aluminiuminnhold: 0,8 vekt%,
- klorinnhold: 58,2 vekt%,

- innhold av organisk fraksjon: 9,1 vekt%.

Formel: $Ti_1Hf_{1,5}Mg_{8,6}Al_{0,5}Cl_{27}$

Denne faste katalysatorbestanddel ble anvendt ved et polymerisasjonsforsøk med etylen, utført under polymerisasjonsbetingelsene i eksempel 21, idet det ble anvendt et forhold hydrogen/etylen på 1,35.

Følgende verdier ble bestemt:

- produktivitet 3,2 kg polyetylen pr. g fast katalysatorbestanddel,
- utbytte 111 kg polyetylen pr. g titan i den faste katalysatorbestanddel,
- smelteindeks 0,05 g/10 min (ASTM-D 1238, E),
- skjærsensitivitet 222 (ASTM-D 1238, E).

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 5

Den faste katalysatorbestanddel fremstilt ved den kjente fremgangsmåte beskrevet i sammenligningseksempel 3 ble anvendt.

Denne faste katalysatorbestanddel ble anvendt ved et kopolymerisasjonsforsøk med etylen i henhold til eksempel 30, idet det ble anvendt en polymerisasjonstemperatur på 235°C med et vektforhold etylen/buten-1 i fødestrømmen på 32/68 og med et atomforhold mellom aluminium i kokatalysatoren og titan i den faste katalysatorbestanddel lik 23. Det ble oppnådd 13,2 vekt% omsetning av monomerene og det ble produsert 3,4 kg/h kopolymer av etylen-buten-1 med et utbytte på 221 kg/g Ti, og polymeren hadde en smelteindeks på 4,2 dg/min, en skjærsensitivitet på 30 og en densitet på 0,9235 g/ml.

Forsøket ble gjentatt med utførelse ved en temperatur på 210°C. Det ble oppnådd 10,4 vekt% omsetning av monomerene og det ble produsert 2,6 kg/h kopolymer av etylen-buten-1 med et utbytte på 322 kg/g Ti, og polymeren hadde en smelteindeks på 1,1 dg/min, en skjærsensitivitet på 31 og en densitet på 0,9214 g/ml.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en fast katalysatorbestanddel for polymerisasjon av α-olefiner, fortrinnsvis etylen, eller kopolymerisasjon av to forskjellige α-olefiner, k a r a k t e r i s e r t v e d at den oppnådde katalysatorbestanddel inneholder magnesiumkarboksylatbindinger og et overgangsmetallkarboksylat, og at den representeres ved formelen:

$$M_1Mg_{(0.3-20)}X_{(2-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0.1-3)} \qquad (I)$$

hvor:

- M er minst ett metall valgt blant titan, vanadium, zirkonium og hafnium,
- X er et halogen valgt blant klor og brom, og
- R er et alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk hydrokarbonradikal som inneholder minst 4 og opp til 25 karbonatomer,

hvilken fremgangsmåte innbefatter:

(i) fremstilling av en oppløsning i et inert, organisk løsningsmiddel av et magnesiumkarboksylat eller et magnesiumhalogenkarboksylat:

$$MgX_n(R\text{-}COO)_{(2-n)} \qquad (II)$$

og minst ett overgangsmetallkarboksylat eller minst ett overgangsmetallhalogenkarboksylat:

$$MX_m(R\text{-}COO)_{(4-m)} \qquad (III)$$

hvor M, X og R er som definert over,

- n varierer fra 0 til 1, og
- m varierer fra 0 til 2,

og hvor atomforholdet mellom magnesiumet i (II) og overgangsmetallet (M) i (III) er i området fra 0,3:1 til 20:1,

(ii) tilsetning til oppløsningen i trinn (i) av et alkyl-

aluminiumhalogenid som har formelen:

$$AlR'_pX_{(3-p)} \qquad (IV)$$

hvor:

- R' er et lineært eller forgrenet alkylradikal som inneholder fra 1 til 20 karbonatomer, og
- X er et halogenatom valgt blant klor og brom,

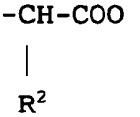
og hvor forholdet mellom halogenatomene i (IV) og det totale antall karboksygrupper i (II) og (III) varierer fra 0,3:1 til 10:1, hvorved den faste katalysatorbestanddel (I) utfelles i en fast, kornete form, og

(iii) utvinning av den faste katalysatorbestanddel fra reaksjonsproduktene i trinn (ii).

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det som løsningsmiddel i trinn (i) anvendes et alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk hydrokarbonløsningsmiddel, og fortrinnsvis heksan, heptan, oktan, nonan, dekan, undekan, dodekan, cyklopentan, cykloheksan, benzen, toluen, xylener eller mesitylener.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at R-COO i formler (II) og (III) omfatter forbindelser hvor:

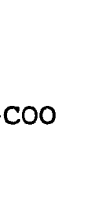
- R er et lineært alkyl som inneholder minst 9 karbonatomer, eller
- R er et forgrenet alkyl med en forgrening på det sekundære karbonatom i α-stilling til karboksylkarbonet:



og summen av karbonatomene i R^1 og R^2 er lik minst 2,

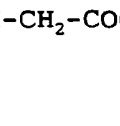
eller

- R er et forgrenet alkyl med to forgreninger på det tertiære karbonatom i α-stilling til karboksylkarbonet:



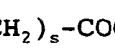
og summen av karbonatomene i R^3, R^4 og R^5 er lik minst 3, eller

- R er et alkyl med en forgrening på det sekundære karbonatom i α-stilling til karboksylkarbonet:



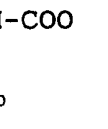
og summen av karbonatomene i R^6 og R^7 er lik minst 4, eller

- R er et cykloalkyl, cykloaryl, alkylen-cykloalkyl eller alkylencykloaryl:



og R^8 betegner cykloalkyldelen eller cykloaryldelen som er monocyklisk eller som har flere kondenserte eller ikke-kondenserte ringer, og s varierer fra 0 til 10, eller

- R er et alkyl substituert med aryl i α-stilling til karboksylkarbonatomet:



og R^9 er et aryl, fortrinnsvis fenyl, og R^{10} er et alkyl.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at i formel (II) og i formel (III) betegner R-COO en n-dekanoat-, n-undekanoat-, n-dodekanoat-, isobutyrat-, 2-metylbutyrat-, 2-etylheksanoat-, 2,2-dimetylpropanoat-, "Versatat"-, 3-etylpentanoat-, citronellat-, naftenat- eller en 2-fenylbutyrat-gruppe.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at i formel (III) betegner metallet M titan eller titan og et annet metall valgt blant zirkonium og hafnium med et atomforhold mellom titanet og det andre metall på fra 0,25:1 til 2:1, og fortrinnsvis fra 0,33:1 til 1:1, i formel (II) og (III) er X klor, i formel (II) har n en verdi fra 0,1, fortrinnsvis fra 0,5, til 1, og i formel (III) har m en verdi fra 0,1, fortrinnsvis fra 0,2, til 2.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i trinn (i) blandes en oppløsning av forbindelse (II) med en oppløsning av forbindelse (III) i det samme løsningsmiddel eller i et annet løsningsmiddel, med utførelse ved værelsestemperatur (20-25°C) eller ved en nærliggende temperatur.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i trinn (i) anvendes et aluminiumhalogenid valgt blant alkylaluminiumklorider og -bromider, hvor alkylet inneholder fra 1 til 6 karbonatomer.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminiumhalogenidet er etylaluminiumdiklorid, dietylaluminiumklorid, etylaluminiumseskiklorid, isobutylaluminiumdiklorid, etylaluminiumdibromid eller dietylaluminiumbromid.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i trinn (ii) anvendes en utførelsestemperatur i området fra 20 til 120°C i en periode på fra 0,5 til 8 timer.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at i trinnet (ii) tilsettes aluminiumhalogenidet til oppløsningen av forbindelser (II) og (III) ved værelsestemperatur (20-25°C) eller ved en nærliggende temperatur, og den oppnådde blanding oppvarmes til en temperatur i området fra 50 til 100°C i en periode på fra 45 til 180 minutter.

11. Katalysator for polymerisasjon av α-olefiner, fortrinnsvis etylen, eller kopolymerisasjon av to forskjellige α-olefiner,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den er sammensatt av den faste katalysatorbestanddel fremstilt ifølge krav 1-10 og av en organometallisk aluminiumforbindelse (ko-katalysator) valgt blant aluminiumtrialkyler og halogenider av aluminiumalkyl, hvilke inneholder 1-6 karbonatomer i alkyldelen.

12. Katalysator ifølge krav 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at kokatalysatoren er valgt blant aluminiumtrietyl, aluminiumtributyl, aluminiumtriisobutyl og aluminiumtriheksyl.

13. Fremgangsmåte for polymerisasjon av α-olefiner, fortrinnsvis etylen, eller kopolymerisasjon av to forskjellige α-olefiner,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes suspensjons- eller løsningspolymerisasjon og at det som katalysator anvendes katalysatoren ifølge krav 11 eller 12.

14. Fremgangsmåte ifølge krav 13,
k a r a k t e r i s e r t v e d at α-olefinene velges blant propylen, butene-1, 4-metylpenten-1, heksen-1 og okten-1.

15. Fremgangsmåte ifølge krav 13 eller 14,
k a r a k t e r i s e r t v e d at etylen homopolymeriseres eller kopolymeriseres med propylen, buten-1 eller heksen-1 til polymerer som har en smal molekylvektsfordeling, idet det anvendes suspensjonsteknikk med en fast katalysatorbestanddel (IA):

$$M_1Mg_{(0,3-2,0)}X_{(2,0-6,0)}Al_{(0,1-0,5)}(R\text{-}COO)_{(1,5-3)} \qquad (IA)$$

hvor M betegner titan.

16. Fremgangsmåte ifølge krav 13 eller 14, karakterisert ved at etylen kopolymeriseres med α-olefiner, og fortrinnsvis med propylen, til kopolymerer som har elastomere egenskaper, idet det anvendes suspensjonsteknikk eller løsningspolymerisasjon og med en fast katalysatorbestanddel (IA):

$$M_1Mg_{(0,3-2,0)}X_{(2,0-6,0)}Al_{(0,1-0,5)}(R\text{-}COO)_{(1,5-3)} \qquad (IA)$$

hvor M betegner titan.

17. Fremgangsmåte ifølge krav 13 eller 14, karakterisert ved at etylen homopolymeriseres eller kopolymeriseres med et α-olefin til polymerer med bred molekylvektsfordeling, ved anvendelse av totrinns suspensjonsteknikk og med en fast katalysatorbestanddel (IB):

$$M_1Mg_{(1,0-3,0)}X_{(4,5-12)}Al_{(0,5-1,5)}(R\text{-}COO)_{(0,5-1,0)} \qquad (IB)$$

hvor M betegner titan.

18. Fremgangsmåte ifølge krav 13 eller 14, karakterisert ved at etylen polymeriseres til en polymer med bred molekylvektsfordeling, ved utførelse i en ett-trinns fremgangsmåte av suspensjonsteknikken, eventuelt i nærvær av en Lewis-base, med en fast katalysatorbestanddel (IC):

$$M_1Mg_{(0,5-2,5)}X_{(5-10)}Al_{(0-1)}(R\text{-}COO)_{(0,1-0,4)} \qquad (IC)$$

hvor M betegner titan og zirkonium eller hafnium med et atomforhold Ti:Zr eller Ti:Hf på fra 0,33:1 til 1:1.

19. Fremgangsmåte ifølge krav 13 eller 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at etylen kopolymeriseres med et α-olefin ved utførelse ved høy temperatur og høyt trykk i reaksjonskar eller rørreaktor, til LLDPE (densiteter fra 0,935 til 0,915 g/ml), til VLLDPE (densiteter fra 0,915 til 0,900 g/ml) eller til ULDPE (densiteter fra 0,900 til 0,87) og med en fast katalysatorbestanddel (ID):

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0,4-3)} \qquad (ID)$$

hvor M betegner titan, eller med en fast katalysator-bestanddel (IE):

$$M_1Mg_{(2-3,5)}X_{(8-12)}Al_{(0-2)}(R\text{-}COO)_{(0,1-0,4)} \qquad (IE)$$

hvor M betegner titan og hafnium i et atomforhold på fra 0,33:1 til 1:1.

20. Fremgangsmåte ifølge krav 13 eller 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at det homopolymeriseres et α-olefin, fortrinnsvis propylen, buten-1, 4-metyl-1-penten, heksen-1 og okten-1, for å oppnå poly-α-olefiner, med en høy produktivitet og ved utførelse med suspensjonsteknikken og en fast katalysatorbestanddel (IF):

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-4)}(R\text{-}COO)_{(0,4-3,0)} \qquad (IF)$$

hvor M betegner titan.

21. Fremgangsmåte ifølge krav 13 eller 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at det homopolymeriseres et α-olefin, fortrinnsvis propylen, buten-1, 4-metyl-1-penten, heksen-1 og okten-1, for å oppnå poly-α-olefiner, med ultrahøy molekylvekt, og ved utførelse med suspensjonsteknikken og en fast katalysatorbestanddel (IG):

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-4)}(R\text{-}COO)_{(0,4-3,0)} \qquad (IG)$$

hvor M betegner hafnium eller zirkonium.