



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85152

C (15) Data for publication
Tilbud offentliggörande

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 08F 10/02, 2/34, 4/24, 4/18

(21) Patentihakemus - Patentansökning	853559
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	17.09.85
(24) Alkupaivä - Löpdag	17.09.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	18.03.86
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.11.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
17.09.84 FR 8414323 P	

(71) Hakija - Sökande

1. BP Chemicals Limited, Belgrave House, 76 Buckingham Palace Road, London, United Kingdom, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Bailly, Jean-Claude Andre, Residence les Platanes, 10 Rue Amavet, Martigues, France, (FR)
2. Speakman, John Gabriel, 51 Greentree Lane, Golden Acres, Bo'ness, West-Lothian,
United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin ja alfa-olefiinien kopolymeroimiseksi fluidisoidussa leijukeroksessa kromiperustaisen katalysaattorin läsnäollessa
Förfarande för polymerisering av etylen eller kopolymerisering av etylen och alfa-olefiner på en fluidiserad bädd med en katalysator baserad på krom

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI B 75846 (C 08F 10/00), DE A 2042164 (C 08F 4/68), US A 4295991 (C 08F 4/64),
US A 4035560 (C 08F 2/34)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin ja vähintään yhden muun alfa-olefiinin kopolymeroimiseksi kaasufaasissa leijupetireaktorissa katalysaattorin läsnä ollessa, joka sisältää kromiyhdisteitä liitettyinä rakeiseen kantaja-aineeseen, jonka muodostaa vaikeasti sulava oksidi ja joka aktivoidaan lämpökäsittelyllä. Menetelmälle on tunnusomaista se, että katalysaattori käytetään aktiivisten esipolymeerihiukkasten muodossa, jotka saadaan saattamalla mainittu katalysaattori kosketukseen etyleenin kanssa yksin tai seoksessa vähintään yhden korkeamman alfa-olefiinin kanssa sellaisella tavalla, että esipolymeeri sisältää 4×10^{-5} - 3 milligramma-atomia kromia katalysaattorigrammaa kohti.

Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för polymerisering av etylen eller sampolymerisering av etylen och åtminstone en annan alfa-olefin, i gasfasen i en flybäddsreaktor och i närvaro av en katalysator, vilken omfattar kromföreningar i förening med ett granulärt underlag, som består av en eldfast oxid och som aktiverats genom värmebehandling. Förfarandet karakteriseras av, att katalysatorn används i form av aktiva partiklar av en förpolymer, vilken erhållits genom bringande av den nämnda katalysatorn i kontakt med etylen enbart eller i blandning med åtminstone en högre alfa-olefin på sådant sätt, att förpolymeren innehåller från 4×10^{-5} till 3 mg kromatomer per gram katalysator.

Menetelmä etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin ja alfa-olefiinien kopolymeroimiseksi fluidisoidussa leijukerroksessa kromiperustaisen katalysaattorin läsnäollessa

5 Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin ja alfa-olefiinin kopolymeroimiseksi kaasufaasissa katalysaattorin avulla, joka sisältää kromioksidia liittyneenä rakeiseen alustaan, jonka muodostaa vaikeasti sulava oksidi, ja joka aktivoi-
10 tuu lämpökäsittelyllä, esimerkiksi "Phillips"-tyyppisen katalysaattorin avulla.

 On jo tunnettua, että etyleeniä voidaan polymeroida yksin tai seoksena alfa-olefiinien kanssa katalysaattorin läsnäollessa, joka sisältää kromioksidiyhdistettä liittyneenä rakeiseen alustaan, jonka muodostaa vaikeasti sulava oksidi, ja joka aktivoituu lämpökäsittelyllä. Nämä katalysaattorit, joita käytetään erityisesti alfa-olefiinien ja etyleenin polymeroinnissa, on kuvattu lukuisissa patenteissa, kuten GB-patenteissa nro 790 195 ja 804 641.

20 On myös tunnettua, että tällaisten katalysaattoreiden täytyy edullisesti sisältää vähintään yhtä kromiyhdistettä, jonka valenssi on 6, sellaisessa määrin, että mainittu katalysaattori sisältää vähintään 0,05 % painosta kromia. Kuitenkin on keksitty, että alfa-olefiinien polymerointi voidaan suorittaa myös hyvissä olosuhteissa eri valenssisten kromiyhdisteiden avulla, useimmiten valenssiltaan alle 6, jolloin nämä yhdisteet saadaan esimerkiksi pelkistämällä heksavalenttiset kromiyhdisteet ennen ryhtymistä polymerointiin ja/tai polymeroinnin itsensä kulues-
25 sa.
30

 On tunnettua, että nämä katalysaattorit voidaan valmistaa saostamalla kromiyhdiste, kuten kromioksidi tai kromiyhdiste, joka voidaan kalsinoimalla muuttaa kromioksidiksi, rakeiselle alustalle, jonka muodostaa vaikeasti sulava oksidi, sitten aktivoimalla lämpökäsittelyllä läm-
35

pötilassa vähintään 250 °C ja lähinnä lämpötilaa, jossa rakeinen alusta alkaa sintrautua, niin että lämpökäsittelyn lopussa kromiyhdiste on vähintään osittain heksavalenttisessa tilassa. On myös olemassa lukuisia menetelmiä näiden katalysaattoreiden muuntelemiseksi, varsinkin sisällyttämällä niihin titaani-, fluori- tai organometal-
5 liyhdisteitä.

On myös tunnettua, että alfa-olefiineja voidaan polymeroida kaasufaasissa tällaisten katalysaattoreiden läsnäollessa, erityisesti paineessa alle 4 MPa ja leijukerrosreaktorissa, jossa muodostuva kiinteä polymeeri pidetään leijutilassa nousevan virran avulla, jonka muodostaa kaasuseos, joka sisältää periaatteessa etyleeniä ja mahdollisesti polymeroitavia alfa-olefiineja. Reaktorista
10 lähtevä kaasuseos jäähdytetään yleensä ennen sen kierrättämistä uudelleen reaktoriin ja lisää etyleeniä ja mahdollisesti alfa-olefiineja lisätään siihen kulunutta määrää vastaavasti. Leijutusnopeuden on leijukerrosreaktorissa oltava riittävän suuri leijukerroksen tasa-aineisuuden takaamiseksi ja polymerointireaktion tuottaman lämmön
20 poistamiseksi tehokkaasti. Katalysaattoria voidaan lisätä leijukerrosreaktoriin jatkuvasti tai puolijatkuvasti. Tuotetun polymeerin poistaminen voidaan myös suorittaa jatkuvasti tai puolijatkuvasti. Siten erilaisia polyolefiinien tuotantomenetelmiä kaasufaasissa kromiperustaisten katalysaattoreiden läsnäollessa on jo kuvattu lukuisissa patenteissa, kuten GB-patenteissa nro 810 948, 1 014 205 ja 1 391 771 ja US-patenteissa nro 2 936 303, 3 002 963, 3 023 203 ja 3 300 457.

Kuitenkin kokemus on osoittanut, että tietty määrä vaikeuksia ilmenee säädeltäessä polymeroitumisreaktiota kaasufaasissa, kun tämäntyyppisiä katalysaattoreita käytetään. Yksityiskohtaisemmin, leijukerrospolymerointiprosessissa on tärkeää säädellä polymeroitumisreaktion lämmön-
30 vaihtoa erityisesti säätelemällä leijutuksen aikaansaavan
35

nousevan virran nopeutta ja tästä syystä katalyysaattorihiukkasten muoto ja ulottuvuudet ovat tärkeitä parametrejä. Siten, kun leijutusnopeus halutaan nostaa suhteellisen suureksi, kuten nopeuteen 40-120 cm/s, silmällä pitäen polymerointireaktion saannon lisäämistä, leijukerrosreaktoriin lisättävät tämäntyyppiset katalyysaattorihiukkaset ovat liian hienoja ja kulkeutuvat väistämättä leijukerros-

5 ulkopuolelle aiheuttaen täten haitallisia reaktioita leijukerros-

10 On jo ehdotettu käytettäväksi kromioksidiperustaisia kantaja-aineisia katalyysaattoreita, joiden hiukkaset ovat riittävän suuria välttääkseen yllä mainitun haitan. Kuitenkin silmällä pitäen sitä tosiasiaa, että polyolefiinirakeiden pitää olla kooltaan suhteellisen rajoitettuja vaikeuksien välttämiseksi polymerointitoimenpiteen kulues-

15 sa, erityisesti leijukerrosreaktorissa, kromipitoisuuden ehdotetuissa katalyysaattoreissa pitää olla alhaisen, niin että kromipitoisuus polyolefiineissa voi pysyä tietyn rajan alapuolella, jonka takana voi esiintyä väri- ja/tai

20 hajuongelmia. Kun kromipitoisuus kantaja-aineisissa katalyysaattoreissa on pieni, voidaan kuitenkin kohdata geeli-

25 ongelmia, jotka johtuvat suhteellisen suuresta kantaja-ainepitoisuudesta polyolefiineissa. Edelleen kaasuseoksessa pieninä määrinä läsnäolevat epäpuhtaudet voivat helposti myrkyttää tämäntyyppiset katalyysaattorit.

On myös ehdotettu olefiinien polymeroimista kaasufaasissa metallioksideille, kuten kromioksidille perustuvien kantaja-aineisten katalyysaattoreiden avulla saattamalla katalyysaattori kosketukseen alumiinihydridin tai

30 alkyylialumiinin kanssa inertissä liuottimessa ja siirtämällä seos suoraan paineen alaisena polymerointireaktoriin.

Sellainen menetelmä, jota on kuvattu FR-patentissa 2 059 217, ei voi tehokkaasti toimia teollisessa mittakaa-

35 vassa käytettäessä kantaja-aineisia kromioksidille perus-

tuvia katalysaattoreita johtuen tämäntyyppisen katalysaattorin käyttäytymisestä sen jälkeen, kun se on tuotu olefiinien yhteyteen.

5 Kokemus on myös osoittanut, että käytettiinpä mitä tahansa polymerointiprosessia, kromiperustaisilta katalysaattoreilta puuttuu täysin tai lähes täysin lähtöaktiivisuus, jolla on induktioaika, joka ei pelkästään tee polymeroitumisreaktion käyntiin lähtemistä vaikeaksi, vaan myös vaikeuttaa vakiopolymerointiolosuhteiden, kuten lämpötilan, ylläpitämistä reaktioväliaineessa. Kun polymeroituminen on alkanut, katalysaattorin aktiivisuus kiihtyy nopeasti, mikä tekee polymerointireaktion vaikeasti hallittavaksi kaasufaasissa, erityisesti leijukerroksessa. Sen vuoksi, jos aikaisempi kosketus katalysaattorin ja 10 alumiinihydridin tai alkyylialumiinin välillä on riittävän pitkä aktivoimaan katalysaattorin, jälkimmäinen voisi herättää nopeita ja satunnaisia muunnelmia polymerointiolosuhteissa reaktioväliaineessa, joihin liittyy huomattavia riskejä kuumista pisteistä ja purkauksista leijukerroksen muodostaviin hienoihin raehiukkasiin. Erityisesti nämä 15 kuumat pisteet voivat aiheuttaa agglomeraattien muodostusta ja polymeerin kovettumista leijukerroksen sisustaan, mihin yleensä liittyy polymeroinnin pysähtyminen.

25 Esillä olevan keksinnön kohteena on parantunut menetelmä etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin ja yhden tai useamman alfa-olefiinin kopolymeroimiseksi kaasufaasissa leijukerrosreaktorissa käyttämällä katalysaattoria, joka sisältää kromioksidia liittyneenä rakeiseen vaikeasti sulavaan oksidikantaja-aineeseen ja joka on aktivoitu lämpökäsittelyllä, jolloin katalysaattori on aktiivisten esipolymeerihiukkasten muodossa, joilla on sopivat hiukkaskoko-ominaisuudet, jotka erityisesti sopivat suhteelliseen suureen leijutusnopeuteen ja joilla on sellainen katalyyttinen lähtöaktiivisuus, että saavutetaan suotuisat polyme- 30 roitumis- tai kopolymeroitumisolosuhteet.

Sen tähden esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin ja vähintään yhden korkeamman 3 - 12 hiiliatomia sisältävän alfa-olefiinin kopolymeroimiseksi kaasufaasissa leijukerrosreaktorissa katalysaattorin läsnäollessa, joka sisältää kromioksidia liittyneenä rakeiseen vaikeasti sulavaan oksidikantaja-aineeseen, joka katalysaattori on aktivoitu lämpökäsittelyllä vähintään 250 °C lämpötilassa ja mahdollisimman lähellä lämpötilaa, jossa rakeinen kantaja-aine alkaa sintrautua, jolloin aktivointi suoritetaan pelkistämättömässä ilmakehässä, edullisesti hapettavassa ilmakehässä, jolle menetelmälle on tunnusomaista se, että katalysaattoria käytetään polymeroinnissa tai kopolymeroinnissa esipolymeerin katalyyttisesti aktiivisten hiukkasten muodossa, jotka saadaan erillisen esipolymerointitoimenpiteen aikana, joka sisältää mainitun katalysaattorin saattamisen kosketukseen etyleenin kanssa tai etyleenin ja vähintään yhden korkeamman 3 - 12 hiiliatomia sisältävän alfa-olefiinin seoksen kanssa sellaiseksi ajaksi, että tuotettu esipolymeeri sisältää 4×10^{-5} - 3 ja edullisesti 10^{-3} - 10^{-1} milligramma-atomia kromia grammaa kohti ja esipolymeerin erottamisen reagoimattomasta määrästä etyleeniä tai etyleenin seosta vähintään yhden korkeamman alfa-olefiinin kanssa.

On hämmästyttävästi keksitty, että keksinnön mukaan valmistetuilla ja käytetyillä esipolymeereillä, jotka on erotettu reagoimattomasta osasta etyleeniä tai etyleenin seosta vähintään yhden korkeamman alfa-olefiinin kanssa, on oleellisesti pienempi katalyyttinen lähtöaktiivisuus kuin samalla esipolymeerillä, jota ei ole erotettu reagoimattomasta olefiineista. Polymeroinnin tai kopolymeroinnin kuluessa esipolymeerien katalyyttinen aktiivisuus lisääntyy asteittain erottamattoman esipolymeerin aktiivisuustasolle. Tämä sallii yllä mainittujen haittojen välttämisen, jotka haitat voisivat johtaa polymeeri- tai kopoly-

meeriagglomeraattien tai hienojen hiukkasten muodostumiseen ja mahdollistaa ominaisuuksiltaan haluttujen polymeerien tai kopolymeerien tuotannon ja katalysaattorijäännösten suhteellisen pienen pitoisuuden.

5 Keksinnön mukaisesti käytetyt katalysaattorit voidaan saada suurella määrällä tunnettuja menetelmiä, erityisesti sellaisilla, joiden mukaan ensimmäisessä vaiheessa kromiyhdiste, kuten kromioksidi, yleisesti kaavaltaan CrO_3 , tai kromiyhdiste, joka voidaan kalsinoimalla muuttaa
10 kromioksidiksi, kuten krominitraatti tai kromisulfaatti, ammoniumkromaatti, kromikarbonaatti, kromiasetaatti, kromiasetyyliasetonaatti tai tert-butyylikromaatti, liitetään rakeiseen kantaja-aineeseen, joka perustuu vaikeasti sulavalle oksidille, kuten piidioksidi, alumiinioksidi, sirkoniumoksidi, toriumoksidi, titaanioksidi tai kahden tai useamman näiden oksidien seokset tai yhteissaostumat. Toisessa vaiheessa rakeiseen kantaja-aineeseen liittyvä kromiyhdiste aktivoidaan lämpökäsittelyllä vähintään $250\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa ja mahdollisimman lähellä rakeisen kantaja-
20 aineen sintrauslämpötilan alkua; lämpökäsittelylämpötila on yleensä $250 - 1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ ja edullisesti välillä $350 - 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$. Tämä lämpökäsittely suoritetaan pelkistämättömässä ilmakehässä, edullisesti hapettavassa imakehässä, joka yleensä muodostuu kaasuseoksesta, joka sisältää happea, kuten ilma. Lämpökäsittelyn kesto voi olla viidestä
25 minuutista 24 tuntiin, edullisesti 30 minuutista 15 tuntiin, niin että tämän käsittelyn lopulla kromiyhdiste on vähintään osittain heksavalenttisessa tilassa. Näin saadun katalysaattorin painopitoisuus kromin suhteen on yleensä
30 $0,05 - 30\ \%$ ja edullisesti $0,1 - 3\ \%$.

 Keksinnön mukaisten katalysaattoreiden valmistuksessa käytetyt rakeiset kantaja-aineet, jotka perustuvat vaikeasti sulavalle oksidille, esiintyvät kiinteiden hiukkasten muodossa, joiden massakeskimääräinen halkaisija on
35 edullisesti $20 - 300\ \mu\text{m}$. Näitä rakeisia kantaja-aineita

voidaan saada erilaisilla tunnetuilla menetelmillä, erityisesti saostamalla piiyhdisteitä, kuten piidioksidia alkalimetallin silikaattiliuoksesta tai muuten saostamalla yhdessä vaikeasti sulavan oksidin geeli tai hydrogeeli liuoksesta, joka sisältää vähintään kaksi yhdistettä, jotka on valittu piin, titaanin, sirkoniumin, toriumin tai alumiinin yhdisteistä. Tällaisia prosesseja kuvataan erityisesti US-patenteissa nro 4 053 436 ja 4 101 722. Toinen menetelmä keksinnön mukaisten katalyysaattorien valmistamiseksi sisältää kantaja-aineen valmistamisen piidioksidista ja titaanioksidista kalsinoimalla titaaniyhdiste, kuten piidioksidille saostettu titaanin tetraisopropoksidi lämpötilassa 500 - 900 °C kuivan ilman ilmakehässä, kylmälämmällä kantaja-aine kromiyhdisteellä, kuten tertiäärisellä butyylikromaattilla ja aktivoimalla saatu tuote lämpökäsittelyllä. Tällaista menetelmää käsitellään esimerkiksi US-patentissa nro 3 879 362.

Voidaan myös käyttää katalyysaattoria, joka saadaan ensimmäisessä vaiheessa saostamalla yhdessä vähintään yksi vaikeasti sulava oksidi, kuten piidioksidi tai alumiinioksididi ja kromiyhdiste yhteisgeelin muodostamiseksi. Toisessa vaiheessa tämä yhteisgeeli kuivataan ja sen jälkeen aktivoidaan lämpökäsittelyllä.

Eräs katalyysaattoreiden valmistusmenetelmä, jota voidaan käyttää keksinnön mukaan, muodostuu aktivoinnin suorittamisesta tiettyjen titaaniyhdisteiden kuten titaanitetraisopropoksidin läsnäollessa, esimerkiksi FR-patentissa 2 134 743 kuvatun menetelmän mukaan.

Eräs edullinen menetelmä keksinnön mukaisten katalyysaattoreiden valmistamiseksi muodostuu aktivoinnin suorittamisesta fluoriyhdisteiden läsnäollessa, jotka on valittu ammoniumheksafluorititanaatista, -tetrafluoriboraa-tista ja -heksafluorisilikaatista, mahdollisesti titaaniyhdisteen läsnäollessa, joka on valittu titaanialkoholaa-teista, jolloin tämä menetelmä mahdollistaa edullisesti

näiden katalysaattoreiden aktiivisuuden lisäämisen tai tuotettujen polyolefiinien ominaisuuksien muuntelemisen. Esimerkiksi US-patentti nro 3 130 188 kuvaa kromioksidille perustuvan kantaja-aineisen katalysaattorin, joka aktivoituu fluoriyhdisteen, kuten ammoniumfluorisilikaatin läsnäollessa. Toinen menetelmä, joka kuvataan GB-patentissa 1 391 771, sisältää kromioksidille perustuvan katalysaattorin aktivoinnin suorittamisen toisaalta titaaniyhdisteen, kuten titaanialkoholaatin, esim. titaanitetraisopropoksidin ja toisaalta fluoriyhdisteen, kuten ammoniumheksafluorititanaatin, ammoniumtetrafluoriboraatin tai ammoniumheksafluorisilikaatin läsnäollessa. Fluorin painopitoisuus näissä katalysaattoreissa on edullisesti 0,05 - 8 paino-%.

15 Katalysaattoreita voidaan myös muunnella saattamalla ne kosketukseen organometalliyhdisteiden, kuten alkyyli-alumiinialkoholaatin kanssa FR-patentissa 2 269 537 kuvastusti.

20 Keksinnön mukaan on edullista käyttää kromiyhdistettä ja titaaniyhdistettä sisältävää katalysaattoria tuottamaan etyleenin polymeerejä tai kopolymeerejä, joilla erityisesti on suhteellisen pieni keskimääräinen moolimassa. Titaanin painopitoisuus näissä katalysaattoreissa on yleensä 0,1 - 20 % ja edullisesti 0,5 - 8 %.

25 Keksinnön mukaan esipolymeerit saadaan polymeroimalla etyleeniä tai etyleenin seosta vähintään yhden korkeamman 3-12 hiiliatomia sisältävän alfa-olefiinin kanssa määritellyn katalysaattorin läsnäollessa. Seoksena etyleenin kanssa käytettävänä korkeampina alfa-olefiineina on
30 edullista käyttää propyleeniä, 1-buteeniä, 1-hekseeniä, 4-metyyli-1-penteeniä tai 1-okteenia. Esipolymerointi voidaan saada aikaan joko suspensiossa nestemäisessä hiiliveityväliaineessa tai kaasufaasissa leijukerrosreaktorissa tai reaktorissa, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella,
35 tai leijukerrosreaktorissa, joka on varustettu

mekaanisella sekoittimella, lämpötilassa, joka on alempi kuin se lämpötila, jossa esipolymeerihiukkaset alkavat pehmetä ja muodostaa agglomeraatteja, edullisesti lämpötilassa 40 - 115 °C.

5 Esipolymerointi lopetetaan, kun esipolymeeri sisältää 4×10^{-5} - 3 ja edullisesti 1×10^{-3} - 10^{-1} milligramma-atomia kromia grammaa kohti, jolloin esipolymeerihiukkasten massakeskimääräinen halkaisija on edullisesti 40 - 1 000 μm , edullisemmin 80 - 500 μm . Yllä mainittu kromipitoisuus ja halkaisija ovat hyvin sopivat polymerointiin leijukerroksella.

10 Esipolymerointi voidaan haluttaessa suorittaa kahdessa tai useammassa vaiheessa. Tässä tapauksessa ensimmäinen esipolymerointivaihe (johon viitataan katalysaattorin pinnoitusvaiheena) suoritetaan polymeroimalla etyleeniä tai kopolymeroimalla etyleeniä ja vähintään yhtä korkeampaa alfa-olefiinia nestemäisessä hiilivetyväliaineessa. Yleensä tätä vaihetta voidaan jatkaa, kunnes saatu pinnoitettu katalysaattori sisältää 0,1 - 10 g polymeeriä tai kopolymeeriä milligramma-atomia kromia kohti. Toinen esipolymerointivaihe voidaan suorittaa joko nestemäisessä hiilivetyväliaineessa tai kaasufaasissa; yleensä tätä vaihetta jatketaan, kunnes esipolymeeri sisältää 4×10^{-5} - 3 ja edullisesti 1×10^{-3} - 10^{-1} milligramma-atomia kromia grammaa kohti. Esipolymeerihiukkasten halkaisijat ovat edullisesti yllä esitetyissä rajoissa.

15 Esipolymerointi voidaan suorittaa edullisesti vähintään yhden alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien I-III metallin organometalliyhdisteen (a) läsnäollessa. Organometalliyhdiste (a) valitaan edullisesti organoalumiini-, organomagnesium- ja organosinkkiyhdisteiden tai jonkin näiden yhdisteiden seoksen joukosta. Organoalumiiniyhdisteiksi voidaan valita trialkyyli-alumiini tai alkyyli-alumiinin hydridi tai alkoholaatti. Edullisesti käytetään trialkyyli-alumiinia, kuten trietyyli-alumiinia tai

alkyyliialumiinin alkoholaattia, kuten dietyyliialumiini-
etoksidia. Esipolymeroinnissa käytetty organometalliyhdis-
teen (a) määrä on sellainen, että mainitun organometalli-
yhdisteen (a) metallimäärän atomisuhde kromimäärään kata-
lysaattorissa on 0,01 - 30 ja edullisesti 0,1 - 1.

Organometalliyhdistettä (a) käytetään edullisesti
esipolymeroinnin aikana esipolymerointireaktion käyntiin
lähdön parantamiseksi ja erityisesti induktioajan lyhentä-
miseksi tai poistamiseksi tämän reaktion aikana. Edelleen
kokemus on osoittanut, että tietyissä tapauksissa organo-
metalliyhdisteen (a), kuten alkyyliialumiinialkoholaatin
läsnäolo esipolymeroinnin aikana tekee mahdolliseksi
oleellisesti vähentää vahojen muodostusta, jotka pääasias-
sa koostuvat polymeereistä tai kopolymeereistä, jotka liu-
kenevat n-heksaaniin 60 °C:ssa ja jotka pyrkivät tekemään
esipolymeerihiukkaset tahmeiksi ja muuttamaan niiden poly-
meroitumisaktiivisuutta. Sen vuoksi on erikoisen edullista
valmistaa esipolymeerejä, joiden n-heksaaniin liukoisten
polymeerien tai kopolymeerien pitoisuus 60 °C:ssa on pie-
nempi tai yhtä suuri kuin 2,0 paino-%.

Esipolymerointi voidaan myös suorittaa vedyn läsnä-
ollessa tuotetun esipolymeerin moolimassan säätelemiseksi
erityisesti, jos jälkimmäinen saadaan organometalliyhdis-
teen (a) läsnäollessa.

Esipolymeeri erotetaan reagoimattomasta määrästä
etyleenä tai etyleenin seosta vähintään yhden korkeamman
olefiinin kanssa. Tämä toimenpide voidaan suorittaa joko
poistamalla kaasu polymerointiväliaineesta, jossa esipoly-
meeri valmistetaan, pidettäessä huolta siitä, ettei mitään
katalyysaattoria haittaavia epäpuhtauksia, kuten ilmaa tai
kosteutta pääse kosketukseen esipolymeerin kanssa tai lo-
pettamalla etyleenin tai etyleenin seoksen vähintään yhden
korkeamman olefiinin kanssa lisääminen, kunnes mitään
olennaista määrää etyleeniä tai seosta ei ole jäljellä
polymerointiväliaineessa.

Ennen esipolymeerin käyttämistä etyleenin polyme-roinnissa tai etyleenin kopolymeroinnissa vähintään yhden korkeamman olefiinin kanssa, on edullista suorittaa yksi tai useampia seuraavista aputoimenpiteistä.

5 On edullista suorittaa esipolymeerille, ennen sen käyttöä leijukerrosreaktorissa, yksi tai useampia uutto-toimenpiteitä nestemäisen hiilivedyn, kuten n-heksaanin avulla. Nämä uuttotoimenpiteet tekevät mahdolliseksi vaho-
10 jen poistamisen, jotka voivat muodostua esipolymeroinnin aikana ja jotka muodostuvat olennaisesti n-heksaaniin 60 °C:ssa liukoisista polymeereistä tai kopolymeereistä. Nämä vahat ovat erityisen haitallisia esipolymeerien kui-
15 vaamisen aikana, koska ne pyrkivät tartuttamaan esipoly-
 meerihiukkaset toisiinsa ja muodostamaan agglomeraatteja. Tällä tavalla nämä vahat voidaan poistaa tehokkaasti esi-
20 polymeerihiukkasista, joiden n-heksaaniin 60 °C:ssa liu-
 koisen polymeerin tai kopolymerin pitoisuus on pienempi tai yhtä suuri kuin 2,0 % painosta. Nämä uuttotoimenpiteet tekevät myöskin mahdolliseksi huokoisuuden luomisen esipo-
25 lymeerihiukkasten sisään ja erityisesti ne edistävät ety-
 leenin ja korkeampien alfa-olefiinien pääsyä katalysaat-
 toripaikkoihin. Tämä huokoisuus tekee myös mahdolliseksi esipolymeerin kyllästämisen tehokkaammin nestemäisillä yh-
 disteillä, kuten organometalliyhdisteillä ja siten suojaa
30 aktiivisia paikkoja paremmin mahdollisilta myrkyiltä.

 On myös mahdollista lisätä organometalliyhdistettä (b) esipolymeeriin esipolymeerin valmistuksen lopussa, kun-
35 ten myöhemmin tässä julkaisussa selitetään yksityiskohtai-
 sesti.

30 Lopuksi esipolymeeri saadaan edullisesti kuivana jauheena, joka tarkoittaa, että se edullisesti erotetaan nestemäisestä hiilivetyväliaineesta, jossa se voi olla valmistettu.

35 Esipolymeerit, jotka sisältävät aktiivista kromipe-
 rustaista katalysaattoria, saatetaan kosketukseen etylee-

nin tai etyleenin ja vähintään yhden korkeamman alfa-olefiinin seoksen kanssa polymerointi- tai kopolymerointiolosuhteissa kaasufaasissa leijukerrosreaktorissa, edullisesti alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien I-III metallien organomelliyhdisteen (b) läsnäollessa. Organometalliyhdisteenä (b) voidaan käyttää organoalumiini-, organomagnesium- ja organosinkkiyhdisteitä tai jotain näiden yhdisteiden seosta ja erityisesti trialkyyli-alumiineja tai alkyyli-alumiinien hydridejä tai alkoholaatteja. Organometalliyhdiste (b) voi olla sama tai eri kuin organometalliyhdiste (a).

Organometalliyhdisteen (b) läsnäolo polymeroinnin tai kopolymeroinnin aikana kaasufaasissa leijukerrosreaktorissa tekee mahdolliseksi edullisesti lisätä reaktion saantoa. Erityisesti se tekee mahdolliseksi reaktioväliaineissa läsnäolevien myrkkujen tuhoamisen ja myös parantaa keskimääräisen moolimassan säätelyä ja tuotettujen polymeerin tai kopolymeerin moolimassa jakaumia.

Organometalliyhdiste (b) voidaan lisätä esipolymeeriin esipolymeroinnin lopussa, edullisesti nestemäisellä hiilivedyllä suoritettujen uuttotoimenpiteiden jälkeen, mutta ennen mainitun esipolymeerin lisäämistä leijukerrosreaktoriin. Erityisesti se voidaan lisätä esipolymeeriin, joka on ennalta sijoitettu suspensioon nestemäisessä hiilivedyssä, kuten n-heksaanissa ja tässä tapauksessa lisätä puhtaassa tilassa mainittuun suspensioon. Esipolymeeri saadaan lopuksi jauheen muodossa nestemäisen hiilivedyn haihduttamisen jälkeen.

On myös mahdollista lisätä organometalliyhdiste (b) suoraan leijukerrosreaktoriin esipolymeeristä riippumatta. Tässä tapauksessa on erityisen edullista liuottaa organometalliyhdiste (b) etukäteen kyllästettyyn alifaattiseen hiilivetyyn, joka sisältää esimerkiksi 4-7 hiiliatomia, jotta saadaan tapahtumaan sen dispergoituminen leijukerrokseen ja suorittaa sen kosketus esipolymeeriin muualla.

Organometalliyhdistettä (b) voidaan myös käyttää edullisesti yhdistämällä kaksi edellistä menetelmää. Eri-tyisesti se voidaan lisätä osaksi esipolymeeriin ennen sen lisäämistä leijukerrosreaktoriin ja osaksi lisätä erillään
5 esipolymeeristä leijukerrosreaktoriin. Nämä kaksi organometalliyhdisteen (b) osaa voivat olla saman tai eri luonteisia.

Mikä tahansa menetelmä valitaankin organometalliyhdisteen (b) käyttöön, jälkimmäistä käytetään sellaisessa
10 määrin, että mainitun organometalliyhdisteen (b) määrän atomisuhde esipolymeerin sisältämän katalysaattorin kromimäärään on enintään 100, edullisesti 0,1 - 20 ja erityisesti 0,5 - 4. Tästä johtuen organometalliyhdisteiden (a) ja (b) kokonaismäärä on sellainen, että mainittujen organometalliyhdisteiden metallimäärän atomisuhde katalysaattorin kromimäärään on enintään 130 ja edullisesti 0,1 -
15 21.

Osan keksintöä muodostaa havainto, että organometalliyhdisteen (b) läsnäolo polymeroinnin tai kopolymeroinnin aikana kaasufaasissa tekee mahdolliseksi polymeerin tai kopolymerin keskimääräisen moolimassan säätelyn vedyn puuttuessa tai ollessa läsnä kaasuseoksessa, joka sisältää etyleeniä tai etyleenin ja vähintään yhden korkeamman alfa-olefiinin seosta. Vedyn puuttuessa polymeerin tai kopolymerin keskimääräinen moolimassa kasvaa, kun organometalliyhdisteen (b) atomisuhde esipolymeerin sisältämän katalysaattorin kromimäärään kasvaa. Tämä vastaa polymeerin tai kopolymerin sulajuoksevuussuhteen alenemista, kun yllä esitettyä suhdetta nostetaan. Hämmästyttävästi on keksitty, että vedyn ja organometalliyhdisteen
25 (b) läsnäollessa polymeerin tai kopolymerin keskimääräinen moolimassa pienenee, kun vedyn suhdetta etyleeniin kaasuseoksessa nostetaan, mikä tarkoittaa, että polymeerin tai kopolymerin sulajuoksevuussuhde kasvaa, kun vedyn
30 osuutta kaasuseoksessa nostetaan kaikkien muiden paramet-

35

rien pysyessä samoina. Tämä tulos on odottamaton, koska tiedetään, ettei vety osoita mitään oleellista vaikutusta kantaja-aineisten kromiperustaisten katalyysaattoreiden läsnäollessa saadun polymeerin keskimääräiseen mooli-

5 massa. Yllä esitettyjen suhteiden käyttökelpoiset arvot on määriteltä tuonnempana tässä julkaisussa.

Esipolymeerin saattaminen kosketukseen etyleenin tai etyleenin ja vähintään yhden korkeamman alfa-olefiinin seoksen kanssa polymerointi- tai kopolymerointiolosuhteissa leijukerroksessa suoritetaan sinänsä tunnetuilla menetelmillä. Erityisesti polymeroitava etyleeniä ja mahdollisesti korkeampaa alfa-olefiinia sisältävä kaasuseos virtaa ylöspäin leijukerroksen läpi, joka koostuu muodostumassa olevista polymeeri- tai kopolymerihiukkasista. Etyleeni ja mahdollisesti korkeampi alfa-olefiini lisätään leijukerrosreaktoriin sellaisessa lämpötilassa, että reaktioväliaineen lämpötila on vähintään 50 °C ja edullisesti vähintään 80 °C, mutta alempana kuin lämpötila, jossa polymeeri- tai kopolymerihiukkaset alkavat pehmetä ja muodostaa agglomeraatteja, edullisesti alempi kuin 115 °C.

10

15

20

Kaasuseoksen leijutusnopeus on edullisesti suhteellisen suuri leijukerroksen hyvän homogenoitumisen takaamiseksi tarvitsematta turvautua mihinkään muuhun erityisesti mekaaniseen homogenoimisvälineeseen polymeroinnin vapauttaman lämmön poistamiseksi tehokkaasti ja polymerointisaannon lisäämiseksi. Tämä leijutusnopeus on yleensä 3 - 10 kertaa miniminopeus, joka tarvitaan leijuttamaan polymeeri- tai kopolymerihiukkaset kasvun aikana, useimmissa tapauksissa kaasun nopeus on noin 40 - 120 cm/s, edullisesti 50 - 100 cm/s ja erityisesti 60 - 90 cm/s. Virratessaan leijukerroksen läpi vain osa etyleenistä ja mahdollisesta alfa-olefiinista polymeroituu koskettaessaan kasvamassa oleviin polymeeri- tai kopolymerihiukkasiin. Se osa etyleeniä ja mahdollista alfa-olefiinia, joka ei ole reagoanut, poistuu leijukerroksesta ja kulkee

25

30

35

jäähdytysjärjestelmän läpi reaktion aikana tuotetun lämmön poistamiseksi ennen sen kierrättämistä uudelleen leijukerosreaktoriin kompressorin avulla.

5 Kokonaispaine reaktorissa voi olla ilmakehän paineen alueella, mutta se on edullisesti korkeampi polymeroitumisnopeuden lisäämiseksi. Se voi olla 0,5 - 4 MPa ja edullisesti 0,8 - 3 MPa.

10 Tuotettujen polymeerien tai kopolymeerien moolimassojen säätelyä ja erityisesti niiden pienentämiseksi on mahdollista vaihdella organometalliyhdisteen (b) suhdetta esipolymeerin sisältämän katalysaattorin kromin määrään yllä esitetyllä alueella ja mahdollisesti lisätä leijukerosreaktorissa kiertävään kaasuseokseen vetyä sellaisessa määrin, että vedyn moolisuhde etyleeniin ja 15 mahdolliseen korkeampaan alfa-olefiiniin ei ole suurempi kuin 5 ja on edullisesti 0,1 - 1. Samassa tarkoituksessa on myös mahdollista vaihdella polymerointilämpötilaa.

20 Kaasuseos voi myös sisältää inerttiä kaasua sellaisessa määrin, että inertin kaasun moolisuhde etyleeniin ja mahdolliseen alfa-olefiiniin ei ole suurempi kuin 5 ja on edullisesti 0,1 - 2. Tämä inertti kaasu voidaan valita tyyppistä, metaanista, etaanista, propaanista, butaanista, isobutaanista tai näiden kaasujen seoksesta. Erityisesti se tekee mahdolliseksi reaktiolämmön poiston huomattavan 25 paranemisen ja polymeroinnin kinetiikan edullisen muuntelun.

Edelleen kaasuseos voi sisältää yhtä tai useampaa 3-12 hiiliatomia sisältävää korkeampaa alfa-olefiinia, jotka edullisesti on valittu propyleenistä, 1-buteenista, 30 1-hekseenistä, 4-metyyli-1-penteenistä ja 1-okteenista.

35 Polymeeri voidaan poistaa reaktioastiasta erilaisien mekaanisten laitteiden avulla. Edullisessa laitteessa reaktioastian alemmassa osassa on aukko, joka voidaan sulkea ja joka johtaa kammioon, jonka paine on pienempi kuin reaktioastiassa. Avaamalla aukko annetuksi ajaksi tehdään

mahdolliseksi halutun määrän polymeeriä poistaminen kam-
mioon. Kun laite on suljettu, kammio voidaan saattaa yh-
teyteen ulkopuoliseen tilaan polymeerin keräämiseksi.

Keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan edullises-
5 ti siten, että toimintaolosuhteet reaktioastiassa ovat
olennaisesti vakiot. Tämä toimintatapa voidaan saavuttaa
käytännössä kierrättämällä reaktioastiassa olennaisesti
vakio-ominaisuuksista kaasuseosta, joka muodostuu suurim-
maksi osaksi uudelleen kierrätetystä kaasuseoksesta.

10 Tällä tavalla on mahdollista tuottaa hyvin tyydyt-
tävässä teollisissa olosuhteissa suuri määrä etyleenin
polymeerejä hiukkasmuodossa mukaan lukien polyetyleenit ja
etyleenin kopolymeerit korkeampien alfa-olefiinien kanssa,
kuten suuritiheyksistä polyetyleeniiä (tiheys 0,940 -
15 0,970), joiden joukossa mainittakoot etyleenin homopoly-
meerit ja etyleenin ja korkeampien 3-12 hiiliatomia sisäl-
tävien alfa-olefiinien kopolymeerit, joiden etyleenistä
johdettujen yksiköiden painopitoisuus on suurempi tai yhtä
kuin 97 % tai lineaarinen pienitiheyksinen polyetylenei
20 (tiheys 0,900 - 0,940), joka muodostuu etyleenin ja vähin-
tään yhden korkeamman 3-12 hiiliatomia sisältävän alfa-
olefiinin kopolymeeristä, jonka etyleenistä johdettujen
yksiköiden painopitoisuus on 80 - 97 %. Kromipitoisuus
polymeereissä tai kopolymeereissä on yleensä alle 20 ppm
25 ja yleensä alle 5 ppm.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti leijukerros-
polymerointimenetelmällä valmistettujen polyetylenei- ja
etyleenikopolymerijauheiden keskimääräinen hiukkashalkai-
sija on 100 - 4 000 μm , edullisesti 300 - 1 600 μm ja
30 edullisimmin 500 - 1 200 μm . Jauheen irtotiheydet ovat
yleensä 0,35 - 0,53 g/cm^3 ja edullisesti 0,40 - 0,50 g/cm^3 .

Esillä olevan keksinnön mukaisesti saaduilla ety-
leenin polymeereillä ja etyleenin ja korkeamman alfa-ole-
fiinin kopolymeereillä on etunaan suuri moolimassa ja-
35 kauma. Tätä voidaan luonnehtia polymeerien tai kopoly-

meerien massakeskimääräisen moolimassan, M_w , ja lukukeskimääräisen moolimassan, M_n , välisellä suhteella, joka on mitattu geeliläpäisykromatografisesti (GPC), tämän suhteen ollessa yleensä suurempi kuin 6. Tätä moolimassajakaumaa voidaan myös luonnehtia virtausparametrilla, n , joka on suurempi kuin 1,8 ja yleensä suurempi kuin 2,0, jolloin tämä virtausparametri lasketaan seuraavan yhtälön mukaan:

$$n = \log(MI_{21,6}/MI_{8,5})/\log(21,6/8,5)$$

jossa $MI_{21,6}$ ja $MI_{8,5}$ ovat polymeerien tai kopolymeerien sulamisindeksit mitattuina 190°C:ssa 21,6 kg kuormalla (ASTM.D 1238-57 T, vaihtoehto F) ja 8,5 kg kuormalla kuormitettuina.

Moolimassajakauman mittaaminen

Polymeerin tai kopolymeerin moolimassajakauma lasketaan polymeerin tai kopolymeerin massakeskimääräisen moolimassan, M_w , ja lukukeskimääräisen, M_n , suhteen avulla jakaumakäyrältä, joka saatiin geeliläpäisykromatografian "DU PONT", tyyppi "860" (High Temperature Size Exclusion Chromatograph) avulla, joka oli varustettu pumpulla "DU PONT", tyyppi "870", toimintaolosuhteiden ollessa seuraavat:

liuotin: trikloori-1,2,4-bentseeni
 liuottimen virtaus: 0,8 ml/ minuutti
 käytetään kolmea "DU PONT" -valmisteista pylvästä "Zorbax" täytteellä, hiukkaskoon ollessa 6 μm ja huokoisuuden vastaavasti 60 Å, 1 000 Å ja 4 000 Å
 lämpötila: 150 °C
 näytteen väkevyys: 0,15 paino-%
 ruisketilavuus: 300 ml
 infra-punailmaisuu aallonpituudella 3 425 μm 1 mm paksun kennon avulla
 vakiointi BP Chimie SA myymällä suuritiheyksisellä poly-

etyleenillä kauppanimeltään "Natene 6055" (R): $M_w = 70\ 000$
ja $M_w/M_n = 3,8$.

Kantaja-aine-, katalysaattori-, esipolymeeri- ja
polymeeri- tai kopolymeerihiukkasten massakeskimääräisen
5 halkaisijan (D_m) määrittämismenetelmä

Kantaja-aine-, katalysaattori-, esipolymeeri- ja
polymeeri- tai kopolymeerihiukkasten massakeskimääräinen
halkaisija (D_m) mitataan mikroskooppisista havainnoista
OPTOMAX kuva-analysaattorin (Micro-Measurements Limited -
10 Iso-Britannia) avulla. Mittausperiaate koostuu kokeellisen
tutkimuksen saamisesta hiukkaspopulaation optisella mikro-
skopiolla, jolloin absoluuttisen taajuuden taulukko antaa
hiukkasten lukumäärän (n_i), jotka kuuluvat kuhunkin halkai-
sijaluokkaan (i), jolloin kutakin luokkaa luonnehtii in-
15 termediaarinen halkaisija (d_i), joka on mainitun luokan
rajojen välillä. Hyväksytyyn ranskalaisen normin NF X 11-
630 mukaan kesäkuulta 1981 D_m annetaan seuraavan kaavan
mukaisena:

massakeskimääräinen halkaisija:

20

$$D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

25

Mittaus OPTIMAX kuva-analysaattorilla suoritetaan
käänteismikroskoopin avulla, joka tekee mahdolliseksi tut-
kia kantaja-aine-, katalysaattori-, esipolymeeri- tai po-
lymeeri- tai kopolymeerihiukkasten suspensioita 16-200-
30 kertaisella suurennuksella. Televisiokamera vastaanottaa
kuvat, jotka käänteismikroskooppi antaa ja lähettää ne
tietokoneeseen, joka analysoi kuvat riveittäin ja kunkin
rivin pisteittäin silmällä pitäen hiukkasten ulottuvuuk-
sien tai halkaisijoiden määrittämistä ja sitten luokitel-
35 len ne.

Polymeeri- tai kopolymeeritiheydet kauttaaltaan

tässä julkaisussa ovat tiheyksiä mitattuina ASTM D 1505:n mukaan.

Seuraavat suoritusesimerkit kuvaavat keksintöä.

Esimerkki 1

5 Katalysaattorin valmistus

Viiden tunnin ajan katalysaattorijauheelle, jota myy Joseph Crosfield and Sons (Warrington, Iso-Britannia) kauppanimellä "EP 20" (R), suoritetaan lämpökäsittely 815 °C:ssa leijukerrosreaktorissa kuivan ilmavirran avulla. Tämä katalysaattori sisältää kromioksidia (CrO_3) liitetyneenä piidioksidikantaja-aineeseen ja sisältäen 1 paino-% kromia. Käsittelyn ja ympäröivään lämpötilaan (20 °C) jäädyttämisen jälkeen saatu katalysaattori (A) saadaan jauheena, jonka muodostavat massakeskimääräiseltä halkaisijaltaan 125 μm olevat hiukkaset. Se pidetään typpi-ilmakehässä varastoinnin ajan.

Esipolymerointi suspensiossa

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 1000 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu sekoitinjärjestelmällä, joka pyörii 140 kierrosta minuutissa, lisätään typpi-ilmakehässä 500 litraa n-heksaania lämmitettynä 75 °C:seen, sitten 264 mmoolia dietyylialumiinimetoksidia ja 5,5 kg edellä valmistettua katalysaattoria (A). Sitten lisätään etyleeniä 15 kg/h juoksutuksella neljän tunnin ajan. Tämän ajan lopussa näin saatu esipolymeerisuspensio pidetään lämpötilassa 75 °C 30 minuutin ajan maksimimäärän reagoimattomasta etyleenistä kuluttamiseksi. Sitten reaktorista poistetaan kaasu, sen jälkeen jäädytetään 60 °C:seen.

30 300 litraa edeltä käsin 60 °C:seen lämmitettyä n-heksaania lisätään esipolymeerisuspensioon, jota pidetään näissä olosuhteissa sekoittaen 15 minuutin ajan ennen tämän noin 300 litran nestefaasia uuttamista tästä suspensiosta. Tämä toimenpide toistetaan kahdesti, sitten esipolymeerisuspensio jäädytetään ympäröivään lämpötilaan

(20 °C) ja 2 120 mmoolia trietyylialumiinia lisätään siihen. Typpi-ilmakehässä kuivaamisen jälkeen saadaan noin 60 kg esipolymeeriä (B) jauheena, joka koostuu massakeskimääräiseltä halkaisijaltaan 190 µm olevista hiukkasista ja sisältää $1,6 \times 10^{-2}$ milligramma-atomia kromia grammaa kohti ja alle 2 paino-% n-heksaaniin 60 °C:ssa liukenevaa polymeeriä.

Leijukerrospolymerointi

Toiminnassa käytetään ruostumattomasta teräksestä valmistettua leijukerrosreaktoria (halkaisija 45 cm), jossa leijutuksesta huolehtii nopeudella 82 cm/s nouseva kaasuseos lämpötilassa 96 °C; tämä kaasuseos koostuu typestä ja etyleenistä näiden aineosien osapaineiden (pp) ollessa seuraavat:

15 pp typpi = 0,95 MPa
 pp etyleeni = 1,05 MPa

Tähän reaktoriin lisätään panosjauheeksi 70 kg vedetöntä polyetyleenijauhetta, josta poistetaan huolellisesti kaasu. Sitten tähän reaktoriin lisätään peräkkäin taajuudella kerran joka viides minuutti 4,7 g edellä valmistettua esipolymeeriä (B).

Noin kolmen tunnin kuluttua, kun polyetyleenin tuotanto on vakiintunut, lisätään reaktoriin jatkuvasti 10 ml/h tri-n-oktyylialumiinin moolista liuosta n-heksaanissa. Jaksoittain poistaen kerätään 28 kg/h polyetyleenijauhetta leijukerrosreaktorin pitämiseksi vakio korkeudella reaktorissa. Kahdeksan tunnin toiminnan jälkeen näissä olosuhteissa alun perin reaktoriin lisätty panosjauhe on käytännöllisesti katsoen kokonaan poistunut ja saadaan polyetyleeninä, jolla on seuraavat ominaisuudet:

30 tiheys: 0,950 (20 °C:ssa);
 kromipitoisuus: alle 2 ppm;
 suuren kuormituksen sulamisindeksi ($MI_{21,6}$) mitattuna
 190 °C:ssa 21,6 kg kuormituksella: 2,0 g/10 minuuttia;
35 irtotiheys: 0,43 g/cm³;

hiukkasten massakeskimääräinen halkaisija: 900 μm ;
virtausparametri n: 2,5;
vinyyli-, vinylideeni- ja vinyleenityyppien tyydyttymättö-
myystasot vastaavasti 0,111, 0,013 ja 0,005 100 hiiliato-
mia kohti.

5

Esimerkki 2

Katalysaattorin valmistus

Katalysaattori, joka sisältää 1 paino-% kromia kro-
mioksidina kaavaltaan CrO_3 , ja 2 paino-% titaania titaani-
oksidina kaavaltaan TiO_2 , liittyneenä rakeiseen piidioksi-
dikantaja-aineeseen, jolla on suuri huokostilavuus yli 1,8
ml/g, saadaan lämpökäsittelyn jälkeen 850 °C:ssa viiden
tunnin aikana leijukerrosreaktorissa kuivan ilmavirran
avulla. Saatu katalysaattori (C) jäähdytetään ympäröivään
lämpötilaan (20 °C) ja saadaan jauheena, joka koostuu
hiukkasista, joiden massakeskimääräinen halkaisija on
150 μm . Se pidetään typpi-ilmakehässä varastoinnin ajan.

10

15

Esipolymerointi suspensiossa

Toimitaan täsmälleen, kuten esimerkissä 1, paitsi
sitä seikkaa, että katalysaattorin (A) asemesta käytetään
katalysaattoria (C). Saadaan noin 60 kg esipolymeeriä (D),
jonka massakeskimääräinen halkaisija on 300 μm ja joka
sisältää $1,7 \times 10^{-2}$ milligramma-atomia kromia grammaa
kohti ja vähemmän kuin 2,0 paino-% n-heksaaniin 60°C:ssa
liukoista polymeeriä.

20

25

Leijukerroskopolymerointi

Toimitaan käyttäen ruostumatonta terästä olevaa
leijukerrosreaktoria (halkaisija 45 cm), jossa leijutuk-
sesta huolehtii nopeudella 82 cm/s nouseva kaasuseos läm-
pötilassa 98 °C; kaasuseos koostuu vedystä, etyleenistä ja
tipestä näiden aineosien osapaineiden (pp) ollessa seuraa-
vat:

30

pp vety = 0,36 MPa

pp etyleeni = 1,05 MPa

pp typpi = 0,593 MPa

35

Tähän reaktoriin lisätään panosjauheeksi 70 kg vedetöntä polyetyleenijauhetta, josta huolellisesti poistetaan kaasu. Sitten tähän reaktoriin lisätään peräkkäin taajuudella kerran joka viides minuutti 4 g esipolymeeriä (D).

Noin kolmen tunnin kuluttua, kun polyetyleenin tuotanto on vakiintunut, lisätään reaktoriin jatkuvasti 10 ml/h moolista tri-n-oktyylialumiinin liuosta n-heksaanissa. Jaksoittain poistamalla kerätään 28 kg/h polyetyleenijauhetta leijukerroksen pitämiseksi vakiokorkeudella reaktorissa. Kahdeksan tunnin toiminnan jälkeen näissä olosuhteissa alun perin reaktoriin lisätty panosjauhe on käytännöllisesti katsoen kokonaan poistunut ja saadaan polyetyleenijauhetta, jolla on seuraavat ominaisuudet:

tiheys: 0,953 (20 °C);

kromipitoisuus: alle 2 ppm;

sulamisindeksi (MI8,5) mitattuna 190 °C:ssa kuormituksella 8,5 kg: 1,5 g/10 minuuttia;

irtotiheys: 0,43 g/cm³;

massakeskimääräinen hiukkashalkaisija: 900 µm;

moolmassajakauma, Mw/Mn: 7,7;

virtausparametri, n: 2,15;

vinyyli-, vinylideeni- ja vinyleenityyppien tyydyttymättömyystasot vastaavasti 0,113, 0,014 ja 0,006 100 hiiliatomia kohti.

Esimerkki 3

Leijukerrospolymerointi

Toimitaan täsmälleen kuin esimerkissä 2, paitsi sitä seikkaa, että leijutuksesta huolehtii kaasuseos, joka koostuu vedystä, etyleenistä ja tyypestä näiden kolmen aineosan osapaineiden (pp) ollessa seuraavat:

pp vety = 0,704 MPa

pp etyleeni = 1,05 MPa

pp typpi = 0,246 MPa

Saadaan polyetyleenijauhe, jolla on seuraavat ominaisuudet:

tiheys: 0,953 (20 °C:ssa);

kromipitoisuus: alle 2 ppm;

5 sulamisindeksi $MI_{8,5}$: 3 g/10 minuuttia;

irtotiheys: 0,40 g/cm³;

massakeskimääräinen hiukkashalkaisija: 1 500 µm;

Mw/Mn 7,5;

virtausparametri, n: 2,10;

10 vinyyli-, vinylideeni- ja vinyleenityyppien tyydyttymättömyystasot vastaavasti 0,115, 0,012 ja 0,008 100 hiiliatomia kohti.

Esimerkki 4

Leijukerroskopolymerointi

15 Toimitaan käyttäen ruostumatonta terästä olevaa leijukerrosreaktoria (halkaisija 45 cm), jossa leijutuksesta huolehtii nopeudella 82 cm/s nouseva kaasuseos lämpötilassa 90 °C; kaasuseos koostuu vedystä, etyleenistä, 1-buteenista ja typestä näiden aineosien osapaineiden (pp) ollessa seuraavat:

pp vety = 0,204 MPa

pp etyleeni = 1,05 MPa

pp 1-buteeni = 0,021 MPa

pp tyyppi = 0,725 MPa

25 Tähän reaktoriin lisätään panosjauheeksi 70 kg vedetöntä polyetyleenijauhetta, josta huolellisesti poistetaan kaasu. Sitten tähän reaktoriin lisätään peräkkäin taajuudella kerran joka viides minuutti 3,2 g esimerkissä 2 valmistettua esipolymeeriä (D).

30 Noin kolmen tunnin kuluttua etyleenin ja 1-buteenin kopolymeerituotanto on vakiintunut ja reaktoriin lisätään 10 ml/h moolista tri-n-oktyylialumiiniliuosta n-heksaanissa. Jaksoittain poistamalla kerätään noin 30 kg/h kopolymeerijauhetta leijutuskerroksen pitämiseksi vakiokorkeudella reaktorissa. Kahdeksan tunnin toiminnan jälkeen

näissä olosuhteissa alun perin reaktoriin lisätty panos-
jauhe on käytännöllisesti katsoen poistunut ja saadaan
etyleenin ja 1-buteenin kopolymeerijauhe, jolla on seuraa-
vat ominaisuudet:

- 5 tiheys: 0,938 (20 °C);
1-buteenista johdettujen yksiköiden painopitoisuus: 1,3 %;
kromipitoisuus: alle 2 ppm;
sulamisindeksi, $MI_{8,5}$: 6,1 g/10 minuuttia;
irtotiheys: 0,38 g/cm³;
10 massakeskimääräinen hiukkashalkaisija: 1 600 µm; Mw/Mn: 7;
virtausparametri, n: 2,10;
vinyyli-, vinylideeni- ja vinyleenityyppien tyydyttymättö-
myystasot vastaavasti 0,118, 0,015 ja 0,005 100 hiiliato-
mia kohti.

15 Esimerkki 5

Katalysaattorin valmistus

- Viiden tunnin ajan katalysaattorijauheelle, jota
myy Joseph Crosfield and Sons (Warrington, Iso-Britannia)
kauppanimellä "SD 575" (R), suoritetaan lämpökäsittely
20 800 °C:ssa leijukerrosreaktorissa kuivan ilmvirran avul-
la. Tämä katalysaattori, joka koostuu kromioksidista (kaa-
valtaan CrO₃) liittyneenä piidioksidikantaja-aineeseen, si-
sältää 1 paino-% kromia. Käsittelyn ja ympäröivään lämpö-
tilaan (20 °C) jäädyttämisen jälkeen saatu katalysaattori
25 (E) on jauheena, joka koostuu hiukkasista, joiden massa-
keskimääräinen halkaisija on 87 µm. Se pidetään typpi-il-
makehässä varastoinnin ajan.

Esipolymerointi suspensiossa

- 1 000 litran ruostumatonta terästä olevaan reak-
toriin, joka on varustettu sekoitinjärjestelmällä, joka
30 pyörii 140 kierrosta minuutissa, lisätään typpi-ilmakehäs-
sä 500 litraa 75 °C:seen lämmitettyä n-heksaania, sitten
290 mmoolia dietyylialumiinietoksidia ja 5,5 kg aikaisem-
min valmistettua katalysaattoria (E). Sitten lisätään ety-
35 leeniä virtausnopeudella 15 kg/h neljän tunnin ja 25 mi-

nuutin ajan. Tämän jakson lopussa näin saatu esipolymeeri-
suspensio pidetään lämpötilassa 7 °C 30 minuutin ajan mak-
simimäärän reagoimatonta etyleeniä kuluttamiseksi. Sitten
reaktorista poistetaan kaasu, sitten jäädytetään
5 60 °C:seen.

300 litraa aikaisemmin 60 °C:seen lämmitettyä n-
heksaania lisätään esipolymeerisuspensioon, jota pidetään
näissä olosuhteissa sekoittaen 15 minuutin ajan ennen noin
300 litran nestefaasia uuttamista tästä suspensiosta. Tämä
10 toimenpide toistetaan kahdesti, sitten esipolymeerisuspen-
sio jäädytetään ympäröivään lämpötilaan (20 °C) ja 288
mmoolia trietyylialumiinia lisätään siihen. Typpi-ilmake-
hässä kuivaamisen jälkeen saadaan suunnilleen 60 kg esipo-
lymeeriä (F) jauheena, joka koostuu hiukkasista, joiden
15 massakeskimääräinen halkaisija on 255 µm ja sisältää 1,75
x 10⁻² milligramma-atomia kromia grammaa kohti ja alle 2,0
paino-% n-heksaaniin 60 °C:ssa liukenevaa polymeeriä.

Leijukerrospolymerointi

Toimitaan käyttäen ruostumatonta terästä olevaa
20 leijukerrosreaktoria (halkaisija 45 cm), jossa leijutuk-
sesta huolehtii nopeudella 60 cm/s nouseva kaasuseos läm-
pötilassa 106 °C; tämä kaasuseos koostuu vedystä, etylee-
nistä ja typestä näiden kolmen aineosan osapaineiden (pp)
ollessa seuraavat:

25 pp vety = 0,96 MPa
pp etyleeni = 0,80 MPa
pp typpi = 0,24 MPa

Tähän reaktoriin lisätään panosjauheeksi 70 kg ve-
detöntä polyetyleenijauhetta, josta huolellisesti poiste-
taan kaasu. Tähän reaktoriin lisätään sitten peräkkäin
30 taajuudella kerran joka seitsemäs minuutti 8,5 g aikaisem-
min valmistettua esipolymeeriä (F).

Noin kolmen tunnin kuluttua, kun polyetyleenin tuo-
tanto on vakiintunut, reaktoriin lisätään jatkuvasti
35 80 ml/h 0,05 moolista tri-n-oktyylialumiiniliuosta n-hek-

saanissa. Jaksoittain poistamalla kerätään noin 30 kg/h polyetyleenijauhetta, mikä pitää leijukerroksen vakiokorkeudella reaktorissa. Kahdeksan tunnin toiminnan jälkeen näissä olosuhteissa alun perin reaktoriin lisätty panos-
 5 jauhe on käytännöllisesti katsoen kokonaan poistunut ja saadaan polyetyleenijauhetta, jolla on seuraavat ominaisuudet: tiheys: 0,954 (20 °C);
 kromipitoisuus: 2,5 ppm;
 sulamisindeksi ($MI_{21,6}$) mitattuna 190 °C:ssa kuormituksella
 10 21,6 kg: 21 g/10 minuuttia;
 irtotiheys: 0,49 g/cm³;
 massakeskimääräinen hiukkashalkaisija: 1 000 µm;
 moolimassajakauaman laajuus, Mw/Mn: 7,3;
 virtausparametri, n: 2,0.

15 Esimerkki 6

Leijukerroskopolymerointi

Toimitaan käyttäen ruostumatonta terästä olevaa leijuskerrosreaktoria (halkaisija 45 cm), jossa leijutuksesta huolehtii nopeudella 70 cm/s nouseva kaasuseos lämpötilassa 92 °C, kaasuseos koostuu vedystä, etyleenistä,
 20 1-buteenista ja typestä näiden neljän aineosan osapaineiden (pp) ollessa seuraavat:

pp vety = 0,52 MPa

pp etyleeni = 0,80 MPa

25 pp 1-buteeni = 0,036 MPa

pp typpi = 0,64 MPa

Tähän reaktoriin lisätään panosjauheeksi 70 kg vedetöntä polyetyleenijauhetta, josta huolellisesti poistetaan kaasu. Sitten tähän reaktoriin lisätään peräkkäin
 30 taajuudella kerran joka 15. minuutti 8,5 g esimerkissä 5 valmistettua esipolymeeriä (F).

Noin kolmen tunnin kuluttua etyleenin ja 1-buteenin kopolymeerituotanto on vakiintunut ja reaktoriin lisätään
 35 jatkuvasti 50 ml/h 0,05 moolista tri-n-oktyylialumiiniliuosta n-heksaanissa. Jaksoittain poistamalla kerätään

- noin 30 kg/h kopolymeerijauhetta, mikä sallii leijukerrok-
sen pysymisen vakiokorkeudella reaktorissa. Kahdeksan tun-
nin toiminnan jälkeen näissä olosuhteissa alun perin reak-
toriin lisätty panosjauhe on käytännöllisesti katsoen ko-
5 konaan poistunut ja saadaan etyleenin ja 1-buteenin kopo-
lymeerijauhe, jolla on seuraavat ominaisuudet:
tiheys: 0,918 (20 °C);
1-buteenista johdettujen yksiköiden painopitoisuus: 7,2 %;
kromipitoisuus: alle 2 ppm;
10 sulamisindeksi, $MI_{2,16}$: 0,52 g/10 minuuttia;
irtotiheys: 0,35 g/cm³;
massakeskimääräinen hiukkashalkaisija: 1 100 µm; M_w/M_n :
6,1;
virtausparametri, n : 1,90;
15 vinyyli-, vinylideeni- ja vinyleenityyppien tyydyttymät-
tömyystasot vastaavasti 0,06, 0,02 ja 0,005 100 hiiliato-
mia kohti.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin ja vähintään yhden korkeamman 3 - 12 hiiliatomia sisältävän alfa-olefiinin kopolymeroimiseksi kaasufaasissa leijukerrosreaktorissa katalysaattorin läsnäollessa, joka sisältää kromioksidia liittyneenä rakeiseen vaikeasti sulavaan oksidikantaja-aineeseen, joka katalysaattori on aktivoitu lämpökäsittelyllä vähintään 250 °C lämpötilassa ja mahdollisimman lähellä lämpötilaa, jossa rakeinen kantaja-aine alkaa sintrautua, jolloin aktivointi suoritetaan pelkistämättömässä ilmakehässä, edullisesti hapettavassa ilmakehässä, joka menetelmä on tunnettu siitä, että katalysaattoria käytetään polymeroinnissa tai kopolymeroinnissa esipolymeerin katalyyttisesti aktiivisten hiukkasten muodossa, jotka saadaan erillisen esipolymeerointitoimenpiteen aikana, joka sisältää mainitun katalysaattorin saattamisen kosketukseen etyleenin kanssa tai etyleenin ja vähintään yhden korkeamman 3 - 12 hiiliatomia sisältävän alfa-olefiinin seoksen kanssa sellaiseksi ajaksi, että tuotettu esipolymeeri sisältää 4×10^{-5} - 3 ja edullisesti 10^{-3} - 10^{-1} milligramma-atomia kromia grammaa kohti ja esipolymeerin erottamisen reagoimattomasta määrästä etyleeniä tai etyleenin seosta vähintään yhden korkeamman alfa-olefiinin kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että katalysaattorin painopitoisuus kromin suhteen on 0,05 - 30 % ja edullisesti 0,1 - 3 %.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että esipolymeeri esiintyy jauheen muodossa, joka koostuu hiukkasista, joiden massakeskimääräinen halkaisija on 40 - 1000 μm ja edullisesti 80 - 500 μm .

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että esipolymeerointi suoritetaan suspensiossa nestemäisessä hiilivetyväliaineessa lämpötilassa,

joka on alempi kuin lämpötila, jossa esipolymeerihiukkaset alkavat pehmetä ja muodostaa agglomeraatteja, edullisesti lämpötilassa 40 - 115 °C.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esipolymerointi suoritetaan alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien I - III metallin organometalliyhdisteen (a) läsnäollessa sellaisessa määrin, että mainitun organometalliyhdisteen (a) metallimäärän atomisuhde kromimäärään katalysaattorissa on 0,01 - 30 ja edullisesti 0,1 - 1.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esipolymeeri tuodaan kosketukseen etyleenin tai etyleenin ja vähintään yhden korkeamman alfa-olefiinin seoksen kanssa polymerointi- tai kopolymerointiolosuhteissa kaasufaasissa leijukerrosreaktorissa alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien I - III metallin organometalliyhdisteen (b) läsnäollessa sellaisessa määrin, että mainitun organometalliyhdisteen (b) metallimäärän atomisuhde esipolymeerin sisältämän katalysaattorin kromimäärään on enintään yhtä suuri kuin 100 ja edullisesti 0,1 - 20.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi tai kopolymerointi kaasufaasissa leijukerrosreaktorissa suoritetaan käyttämällä kaasuseosta, joka sisältää etyleeniä ja mahdollisesti vähintään yhtä korkeampaa alfa-olefiinia, ja kierrättämällä leijutusnopeudella 40 - 120 cm/s, ja edullisesti 50 - 100 cm/s, kokonaispaineessa 0,5 - 4 MPa, lämpötilassa, joka on vähintään 50 °C ja alempi kuin se lämpötila, jossa polymeeri- tai kopolymeerihiukkaset alkavat pehmetä ja muodostaa agglomeraatteja, edullisesti alempi kuin 115 °C.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuseos sisältää vetyä sellaisessa määrin, että vedyn moolisuhde etyleeniin ja mihin tahansa korkeampaan alfa-olefiiniin on 0 - 5 ja edullisesti 0,1 - 1.

9. Etyleenin esipolymeeri tai etyleenin ja vähintään toisen alfa-olefiinin esipolymeeri hiukkas muodossa ja sisältäen aktiivista katalysaattoria, joka sisältää kromioksidia liittyneenä rakeiseen vaikeasti sulavaan oksidiantaja-aineeseen ja joka on aktivoitu lämpökäsittelyllä, t u n n e t t u siitä, että esipolymeerihiukkasten kromipitoisuus on 4×10^{-5} - 3 ja edullisesti 10^{-3} - 10^{-1} milligramma-atomia kromia grammaa kohti ja massakeskimääräinen halkaisija 40 - 1000 μm ja edullisesti 80 - 500 μm .

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se sisältää n-heksaaniin 60 °C:ssa liukoista polymeeriä tai kopolymeeriä 2,0 paino-% tai vähemmän.

Patentkrav

1. Förfarande för polymerisering av etylen eller för sampolymerisering av etylen och åtminstone en högre alfa-olefin omfattande 3 - 12 kolatomer i gasfasen i en flytbäddsreaktor i närvaro av en katalysator, som innehåller kromoxid i förening med en granulär svårsmält oxidbärare, vilken katalysator aktiverats med värmebehandling vid en temperatur av åtminstone 250 °C och så nära som möjligt den temperatur, vid vilken den granulära bäraren börjar sintra, varvid aktiveringen utförs i en oreducerad atmosfär, företrädesvis i en oxiderande atmosfär, vilket förfarande är k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorn används i polymeriseringen eller sampolymeriseringen i form av katalytiskt aktiva partiklar av en förpolymer, vilka erhålls under en separat förpolymeriseringsprocess, vilken inkluderar bringandet av nämnda katalysator i kontakt med etylen eller en blandning av etylen och åtminstone en högre alfa-olefin omfattande 3 - 12 kolatomer för en sådan tid, att den alstrade förpolymeren innehåller 4×10^{-5} - 3 och företrädesvis 10^{-3} - 10^{-1} milligramatomer av krom per gram och avskiljandet av förpolymeren från den oreagerade mängden etylen eller från blandningen av etylen med åtminstone en högre alfa-olefin.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorns vikthalt beträffande krom är 0,05 - 30 % och företrädesvis 0,1 - 3 %.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att förpolymeren förekommer i form av ett pulver, som består av partiklar, vilkas massabaserade genomsnittsdiameter är 40 - 1000 μm och företrädesvis 80 - 500 μm .

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att förpolymeriseringen utförs i suspension i ett flytande kolvätemedium vid en temperatur

som är lägre än den temperatur, vid vilken förpolymerpartiklarna börjar mjukna och bilda agglomerater, företrädesvis vid en temperatur 40 - 115 °C.

5 5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att förpolymeriseringen utförs i när-
varo av en organometallförening (a) av en metall från
grupperna I - III i grundämnenas periodiska system i en
sådan mängd, att atomförhållandet av mängden metall i
nämnda organometallförening (a) till mängden krom i kata-
10 lysatoren är 0,01 - 30 och företrädesvis 0,1 - 1.

 6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att förpolymeren bringas i kontakt
med etylen eller med en blandning av etylen och åtminstone
en högre alfa-olefin i polymeriserings- eller sampoly-
15 meriseringsförhållanden i gasfasen i en flytbäddsreaktor
vid närvaro av en organometallförening (b) av en metall
från grupperna I - III i grundämnenas periodiska system i
en sådan mängd, att atomförhållandet av mängden metall i
nämnda organometallförening (b) till mängden krom i kata-
20 lysatoren, som förpolymeren innehåller, är som mest lika
med 100 och företrädesvis 0,1 - 20.

 7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att polymeriseringen eller sampoly-
meriseringen i gasfasen i flytbäddsreaktorn utförs genom
25 användning av en gasblandning omfattande etylen och even-
tuellt åtminstone en högre alfa-olefin, och genom cirku-
lering vid en fluidiseringshastighet 40 - 120 cm/s, före-
trädesvis 50 - 100 cm/s, under ett totaltryck 0,5 - 4 MPa,
vid en temperatur, som är åtminstone 50 °C och lägre än
30 den temperatur, vid vilken polymer- eller sampolymerpar-
tiklarna börjar mjukna och bilda agglomerater, företrädes-
vis lägre än 115 °C.

 8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att gasblandningen innehåller väte
35 i en sådan mängd, att vätetets molförhållande till etylen

och något högre alfa-olefin är 0 - 5 och företrädesvis 0,1 - 1.

5 9. Förpolymer av etylen eller förpolymer av etylen i och åtminstone ett annat alfa-olefin, i partikelform och innehållande en aktiv katalysator, som omfattar en krom-oxid i förening med en granulär, svårsmält oxidbärare och som aktiverats med värmebehandling, k ä n n e t e c k - n a d därav, att förpolymerpartiklarnas kromhalt är 4×10^{-5} - 3 och företrädesvis 10^{-3} - 10^{-1} milligramatomer av krom per gram och den massabaserade genomsnittsdiametern 10 är 40 - 1000 μm och företrädesvis 80 - 500 μm .

15 10. Förpolymer enligt patentkravet 9, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den innehåller 2,0 vikt-% eller mindre av polymer eller sampolymer lösligt i n-hexan vid 60 °C.