



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 309722

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 F 4/02, 10/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19970629	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1995.07.28, PCT/US95/09480
(22) Inng. dag	1997.02.11	(85) Videreføringsdag	1997.02.11
(24) Løpedag	1995.07.28	(30) Prioritet	1994.08.12, US. 289992
(41) Alm. tilgj.	1997.04.09		
(45) Meddelt dato	2001.03.19		

(71) Patenthaver	The Dow Chemical Co, P.O. Box 1967, Midland, MI 48640, US
(72) Oppfinner	Lee Spencer, Pearland, TX, US
	Marc A. Springs, Angleton, TX, US
(74) Fullmektig	Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse Katalysator-komponent på bærer samt fremgangsmåte for fremstilling derav, og fremgangsmåte for polymerisasjon av olefiner

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

En katalysatorkomponent på bærer for en olefin-polymerisasjonskatalysator omfatter en fast, partikkelformig bærer, et magnesiumhalogenid, og eventuelt en overgangsmetallforbindelse med metall fra gruppe 4 eller 5, en metallorganisk forbindelse med metall fra gruppe 2 eller 13, og en elektron-donor, hvor mesteparten av partiklene i den faste, partikkelformige bærer er i form av et agglomerat av subpartikler. En fremgangsmåte for fremstilling av denne katalysatorkomponent på bærer. En katalysatorblanding omfattende denne katalysatorkomponent og en kokatalysator En fremgangsmåte for polymerisasjon av olefiner, hvor det anvendes en slik katalysatorblanding.

Oppfinnelsen angår en katalysatorkomponent på bærer, en fremgangsmåte for å fremstille en slik katalysatorkomponent på bærer, en olefin-polymerisasjons-katalysatorblanding på bærer, samt en fremgangsmåte for polymerisasjon av olefiner hvor det anvendes en slik katalysator på bærer.

5 Katalysatorer på bærer av den såkalte Ziegler- eller Ziegler-Natta-type kan anvendes ved polymerisasjon av olefiner i høytrykks-, løsnings-, gassfase- og suspensjons- eller oppslemmingsprosesser. I typiske oppslemmings- og gassfase-prosesser oppnås de polymere produkter som faste partikler. I slike prosesser bør en partikkelstørrelsesfordeling med små polymerpartikler eller
10 store polymerpartikler unngås, ettersom en oppbygging av små partikler kan forårsake medrivningsproblemer i reaktoren, ventilene eller overførings-rørledningene. Lave polymer-romdensiteter forårsaker dessuten problemer under drift når det er nødvendig med tilførsel ved hjelp av tyngdekraft, som f.eks. overføring til ekstrudere, og øker volumet som er nødvendig for lagring av pulver eller for-
15 sendelse av containere.

I US-patent 4 526 943 beskrives en olefin-polymerisasjonskatalysator fremstilt ved å reagere en hydrokarbonløselig magnesiumorganisk forbindelse med et trialkylaluminium og en alifatisk alkohol for å fremskaffe en løselig magnesiummalkosyd-forløper, til hvilken det tilsettes en overgangsmetall-
20 forbindelse, typisk en titanforbindelse. En katalysator på bærer fremstilles deretter ved å felle ut et magnesiumhalogenid under anvendelse av et reduserende metallhalogenid, så som etylaluminium-diklorid. Disse katalysatorer på bærer kan oppnå høye virkningsgrader på en overgangsmetall-basis og gi polymerpulver med den ønskede partikkelstørrelse og romdensitet, men ikke desto
25 mindre resulterer de høye nivåer av aluminiumhalogenid som er nødvendige for å felle ut katalysatoren i relativt høye nivåer aluminium og klorid i den endelige polymer. Dessuten genereres alkohol som et biprodukt av typiske katalysator-deaktiverings-prosedyrer, og denne alkohol er vanskelig å fjerne fra løsemiddel-resirkuleringsstrømmer og krever kostbare separasjons- og renseprosedyrer.

30 Andre innsatser for å kontrollere katalysatoreffektivitet og polymer-morfologi for katalysatorer av Ziegler-type fokuserer på katalysatorer av type Ziegler på bærer, inneholdende en overgangsmetallforbindelse og et magnesiumhalogenid på metalloksyder, så som silisiumdioksyd og aluminium-oksyd eller polymerbærere.

I US-patent 4 639 430 beskrives en katalysatorbærer bestående hovedsakelig av en blanding av silisiumdioksyd og et magnesiumklorid, idet bæreren har en porøs struktur og inneholder mindre enn 100 μmol hydroksylgrupper pr. gram bærer, samt olefin-polymerisasjonskatalysatorer som inneholder hovedsakelig slike bærere og minst én aktiv komponent av et halogenid fra gruppe IV, V eller VI.

I US-patent 4 405 495 beskrives forbehandling av en partikkelformig silisiumdioksyd-bærer med en partikkelstørrelsesfordeling på fra 2 til 80 μm og med en midlere partikkelstørrelse på fra 20 til 50 μm med en forløperforbindelse som inneholder magnesium, titan, halogen, elektron-donor og eventuelt en hydrokarbyloksy- eller karboksylatgruppe. Bæreren kan være forbehandlet med et aluminiumalkyl. Forløperen oppløses i elektron-donoren og impregneres på silisiumdioksyd-bæreren.

I US-patent 4 301 029 beskrives fremstillingen av en katalysatorkomponent ved å reagere en fast, uorganisk bærer med en magnesiumhydrokarbylforbindelse, et halogeneringsmiddel, en Lewis-base og titan-tetraklorid. Fortrinnsvis vaskes og separeres produktet etter hvert trinn.

I US-patent 4 324 691 beskrives fremstillingen av en katalysatorkomponent ved å reagere et partikkelformig bærer materiale, fortrinnsvis først med en aluminiumforbindelse, deretter med en magnesiumorganisk forbindelse, en overgangsmetallforbindelse og et pasifiserende middel (pacifying agent), så som hydrogenklorid, samt eventuelt en metallorganisk forbindelse eller en Lewis-base.

I US-patent 4 481 301 beskrives fremstillingen av en olefin-polymerisasjonskatalysator på bærer ved at en fast, porøs bærer i et flytende medium behandles med en magnesiumorganisk forbindelse for å reagere med OH-gruppene på bæreren, idet det flytende medium fordampes for å felle ut magnesium på bæreren og utvinne en magnesiumblanding på bærer i form av et tørt, frittflytende pulver. Pulveret reageres så med en fireverdige titanforbindelse i et flytende medium.

I US-patent 3 787 384 beskrives fremstillingen av katalysatorkomponenter på bærer ved at et metalloksyd, så som silisiumdioksyd eller aluminiumoksyd, impregneres med en metallorganisk magnesiumforbindelse, valgt spesielt fra magnesiumalkyl og Grignard-forbindelser, og at det oppnådde produkt reageres

med en titanhalogenid-forbindelse.

I US-patent 4 263 168 beskrives katalysatorkomponenter for polymerisasjon av propylen og andre alfa-olefiner, oppnådd ved å reagere et metalloksyd, så som silisiumdioksyd eller aluminiumoksyd, inneholdende hydroksyler på overflaten, med en metallorganisk magnesiumforbindelse med formelen $MgR_{2,x}X_x$ (hvor R er et hydrokarbonradikal, X er halogen, x er et tall fra 0,5 til 1,5), og etterfølgende reaksjon med en elektron-donorforbindelse og titan-tetraklorid. Som en variant kan metalloksydet, enten før eller etter reaksjonen med den metallorganiske magnesiumforbindelse, reageres med et halogeneringsmiddel som vil gi minst ett halogen pr. hydroksylgruppe.

I US-patent 5 139 985 beskrives katalysatorkomponenter som er oppnådd ved å støtte et magnesiumdihalogenid eller en magnesiumforbindelse som så kan omvandles til dihalogenid på en porøs polymerbærer, og å reagere dette faste stoff med et titanhalogenid eller titanhalogenalkoholat, eventuelt i nærvær av en elektron-donorforbindelse.

I US-patent 5 064 799 beskrives katalysatorkomponenter oppnådd fra reaksjonen av et fireverdige titanhalogenid og en elektron-donorforbindelse med et faststoff oppnådd ved å reagere et metalloksyd som inneholder overflatehydroksyl-grupper (så som silisiumdioksyd eller aluminiumoksyd) med en metallorganisk magnesiumforbindelse med formelen $MgR_{2,x}X_x$, hvor R er et hydrokarbonradikal, X er et halogen eller et OR- eller COX'-radikal (hvor X' er halogen), og x er et tall fra 0,5 til 1,5, anvendt i mengder som ikke fører til reduksjon av titan i løpet av den etterfølgende reaksjon mellom det faste stoff og titanhalogenidet.

I US-patent 5 227 439 beskrives en fast katalysatorkomponent oppnådd ved å fremstille en løsning av magnesiumklorid i etanol, impregnere aktiverte silisiumdioksyd-partikler med denne løsning, tilsette til denne suspensjon en titanforbindelse og et silisiumhalogenid, eliminere etanol for å utvinne et fast stoff, reagere det faste stoff med alkylaluminiumklorid, og utvinne den faste katalysatorkomponent.

I US-patent 5 244 854 beskrives en katalysatorkomponent for polymerisasjon av olefiner, oppnådd ved å reagere et fireverdige titanhalogenid eller titanhalogenalkoholat og en elektron-donorforbindelse med et fast stoff omfattende et

porøst metalloksyd inneholdende overflate-hydroksylgrupper, på hvilke et magnesiumdihalogenid eller en magnesiumforbindelse er anbraktt, og som kan omvandles til et magnesiumdihalogenid.

I US-patent 5 278 117 beskrives en Ziegler-Natta-katalysator på bærer, bestående av en kokatalysator og en fast katalysatorkomponent oppnådd ved å impregnere en granulær, porøs, fast bærer med en løsning av magnesiumklorid og et titan-tetraalkoholat i et flytende alifatisk hydrokarbon, fordampe løsemidlet, impregnere med en løsning av magnesiumklorid i en alifatisk ester, fordampe løsemidlet og aktivere med et alkylaluminiumklorid.

Det er ønsket å tilveiebringe en katalysatorkomponent på bærer som kan anvendes i olefin-polymerisasjonsprosesser, spesielt i prosesser av oppslemmings- eller gassfasetype, for å gi olefinpolymerer med ønsket morfologi og romdensitet med høye katalysator-ytelser. Det ville videre være ønskelig å tilveiebringe en lagringsstabil katalysatorkomponent på bærer.

Foreliggende oppfinnelse er basert på kunnskapen om at visse fysiske karakteristikk for den faste bærer, spesielt en agglomerert struktur for de faste bærerpartikler, gjør det mulig å fremstille faste polymerpartikler med den ønskede morfologi og romdensitet.

Følgelig tilveiebringer foreliggende oppfinnelse en katalysatorkomponent på bærer, kjennetegnet ved at den omfatter (A) en fast, partikkelformig bærer med (i) et spesifikt overflateareale på fra 100 til 1000 m²/g, (ii) et overflatehydroksylinnhold på ikke mer enn 5 mmol hydroksylgrupper pr. gram fast bærer, (iii) et porevolum på fra 0,3 til 3,0 cm³/g, (iv) en midlere partikkelstørrelse på 1 til 200 µm, og (v) en hoveddel av partiklene i den faste, partikkelformige bærer i form av et agglomerat av subpartikler, (B) et magnesiumhalogenid, oppnådd ved fremgangsmåten som i hovedsak består av impregnering av den faste, partikkelformige bærer (A) med en løsning av en magnesiumforbindelse (B') som kan omvandles til magnesiumhalogenid (B) ved halogenering, fulgt av halogenering av magnesiumforbindelsen (B') til magnesiumhalogenid (B) med et halogeneringsmiddel (C) valgt fra gruppen som består av hydrogenhalogenider, og eventuelt utvinning av katalysatorkomponenten på bærer.

I henhold til et ytterligere aspekt tilveiebringer foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av en katalysatorkomponent på bærer, om-

fattende trinnene:

- impregnering av en fast, partikkelformig bærer (A) med (i) et spesifikt overflateareale på fra 100 til 1000 m²/g, (ii) et overflate-hydroksylinnhold på ikke mer enn 5 mmol hydroksylgrupper pr. g fast bærer, (iii) et porevolum på fra 0,3 til 3,0 cm³/g, (iv) en midlere partikkelstørrelse på 1 til 200 µm, og (v) størstedelen av partiklene i den faste, partikkelformige bærer er i form av et agglomerat av subpartikler, med en løsning av en magnesiumforbindelse (B'), som kan omvandles til magnesiumhalogenid (B) ved halogenering;
 - 10 - halogenering av magnesiumforbindelsen (B') til magnesiumhalogenid med et halogeneringsmiddel (C) valgt fra gruppen som består av hydrogenhalogenider, og
 - eventuelt utvinning av katalysatorkomponenten på bærer.
- I henhold til et ytterligere aspekt tilveiebringer foreliggende oppfinnelse en
- 15 fremgangsmåte for polymerisasjon av olefiner, og som omfatter at ett eller flere olefiner bringes i kontakt under olefin-polymerisasjonsbetingelser med olefin-polymerisasjons-katalysatorblandingen på bærer som omfatter
- en katalysatorkomponent på bærer, og i hovedsak bestående av (A) en fast, partikkelformig bærer med (i) et spesifikt overflateareale på fra 100 til 1000 m²/g, (ii) et overflate-hydroksylinnhold på ikke mer enn 5 mmol hydroksylgrupper pr. gram fast bærer, (iii) et porevolum på fra 0,3 til 3,0 cm³/g, (iv) en midlere partikkelstørrelse på 1 til 200 µm, og (v) en hoveddel av partiklene i den faste, partikkelformige bærer i form av et agglomerat av subpartikler, (B) et magnesiumhalogenid, oppnådd ved fremgangsmåten som i hovedsak består av impregnering av den faste, partikkelformige bærer (A) med en løsning av en magnesiumforbindelse (B'), fulgt av halogenering av med hydrogenhalogenid som halogeneringsmiddel (C) for å omvandle magnesiumforbindelsen (B') til magnesiumhalogenid (B), (D) en gruppe 4- eller 5-overgangsmetallforbindelse, (E) en gruppe 2- eller 13-metallorganisk forbindelse, og eventuelt en elektron-
 - 20
 - 25
 - 30
 - en kokatalysator valgt fra gruppen som består av alumoksaner og forbindelser tilsvarende formelen R_zGX_{3-z}, hvor G er aluminium eller bor,

R" på uavhengig måte i hvert tilfelle er hydrokarbyl, X" på uavhengig måte i hvert tilfelle er halogenid eller hydrokarbyloksyd, og z er et tall fra 1 til 3.

Videre beskrives en katalysator-komponent eller fremgangsmåte i henhold til foreliggende oppfinnelse.

5 Tegningen viser elektron-mikrobilder av tverrsnitt av to agglomererte, partikkelformige bærere anvendt i foreliggende oppfinnelse, én med en midlere partikkelstørrelse på 45 μm (betegnet som fast bærer 45A) ved en forstørrelse på 1000 ganger (fig. 1) og én med en midlere partikkelstørrelse på 70 μm (betegnet som fast bærer 70A) ved en forstørrelse på 500 ganger (fig. 2). Disse mikrobilder
10 viser at de faste bærerpartikler består av subpartikler som gir tomme rom i bærerpartiklene.

Alle henvisninger her til elementer eller metaller som hører til en bestemt gruppe, refererer til elementenes periodiske system, publisert av og med copyright for CRC Press, Inc., 1989. Enhver referanse til gruppen eller gruppene
15 skal likeledes være til den gruppe eller de grupper som i henhold til dette elementenes periodiske system anvender IUPAC-systemet for nummerering av grupper. Betegnelsen hydrokarbyl som anvendt her, betyr enhver alifatisk, cyklo-alifatisk, aromatisk gruppe eller enhver kombinasjon av disse. Betegnelsen hydrokarbyloksy står for en hydrokarbylgruppe med en oksygenbinding mellom
20 gruppen og det element som den er festet til.

Det er overraskende blitt funnet at ved å anvende en fast, partikkelformig bærer med karakteristikkene (A)(i)-(v), som nevnt ovenfor, tilveiebringes en katalysatorblanding med utmerkede egenskaper både når det gjelder katalytisk virkningsgrad og det å gi polymerer med den ønskede morfologi og høy rom-
25 densitet. Som det skal vises ved hjelp av sammenligningseksempler, gir ikke en fast bærer som har kjennetegn (A)(i)-(iv), men som mangler kjennetegn (A)(v) en katalysator på bærer med de ønskede egenskaper.

Som anvendt i foreliggende oppfinnelse betyr betegnelsen "agglomerat av sub-partikler" i forhold til strukturen av en bærerpartikkel, at en slik bærerpartikkel
30 er sammensatt av mer enn én sub-partikkel. Fenomenet med agglomererte partikler kan observeres fra elektron-mikrografer av bærerpartiklene. Typiske partikkelstørrelser for sub-partiklene er fra mindre enn 1 μm til ca. 10 μm . Alternativt kan et agglomerat av sub-partikler være kjennetegnet ved det innhold av tomme rom det har mellom sub-partiklene. Andelen av tomme rom, slik den

anvendes i foreliggende oppfinnelse, bestemmes fra elektron-mikrobilder av tverrsnitt av bærerpartikler i henhold til følgende fremgangsmåte.

Alle elektron-mikrobilder ble tilveiebrakt på et JSM-6400 skanning-elektron-mikroskop (JEOL USA, Inc.). Bildene anvendt for å bestemme andelen
5 av tomme rom ble tilveiebrakt under anvendelse av tilbakespredte elektroner. En primær stråleenergi på 20 keV ble anvendt for de større bærerpartikler, men ved de høyere forstørrelser anvendt for å vise de minste bærere, var ikke en oppløsning på 20 keV elektroner tilstrekkelig. Derfor ble det anvendt en primær stråleenergi på 10 keV for 6 µm bærere. Billedanalyse ble gjennomført på et
10 quantimet 570 (Leica, Inc.). Elektron-mikrobilder ble ført inn i billedanalysatoren gjennom et CCD-videokamera. Partikler ble bestemt ved grånivåterskel for fremstilling av binære bilder. Enhver feil ved inkluderingsutelatelse forårsaket av terskelprosessen ble korrigert manuelt av operatøren. Prosentanalyse av tomme rom ble gjennomført ved å bestemme området som faste bærere og området
15 som faste bærere pluss tomme rom i tverrsnitt i bærerpartiklene utgjorde av bildene. Arealet opptatt av faste bærere pluss tomme rom ble bestemt fra de samme binarier som det som ble anvendt for å måle arealet opptatt av silisiumdioksyd etter at disse binarier var blitt underkastet avsluttende behandlinger [J. Serra, Image Analysis and Mathematical Morphology, bd. 1, s. 50, Academic
20 Press (1982)] tilstrekkelig til å dekke alle indre tomme rom. Prosentandel tomme rom ble deretter bestemt ved å anvende følgende ligning:
tomrom-andel = 100* (1-område for fast bærer/lukket område)

For tverrseksjonering ble bærerpartiklene vakuum-neddykket i Epo-Thin (Buehler), og fikk herde over natten ved romtemperatur. Tverrsnitt ble fremstilt
25 ved at det ble malt og polert med silisiumkarbid med kornstørrelser 120 og 600 (120 grit og 600 grit), 6 µm diamanter og 0,3 µm aluminiumoksyd. Disse underlag ble belagt med et tynt (ca. 4 nm) belegg av en legering gull:palladium ved spruting.

Typiske andeler av tomme rom av agglomererte sub-partikler som ble be-
30 stemt i henhold til denne fremgangsmåte, varierer fra 5 til 30%, fortrinnsvis fra 10 til 25%.

Agglomeratene av sub-partikler, eller med andre ord bærerpartiklene, har en form som stort sett er mer sfærisk enn de såkalte granulære bærerpartikler.

Som anvendt i foreliggende oppfinnelse:

- Det spesifikke overflateareale står for det spesifikke overflateareale bestemt ved nitrogenadsorpsjon under anvendelse av B.E.T.-teknikken som beskrevet av S. Brunauer, P. Emmett og E. Teller i Journal of the American Chemical Society, 60, s. 209-319 (1939);
- 5 - den midlere partikkelstørrelse og partikkelstørrelsesfordelingen bestemmes ved hjelp av en Coulter counter partikkelstørrelsesanalysator som beskrevet i Particle Characterization in Technology, bd. 1, Applications and Microanalysis, s. 183-186, red. J.K. Beddow, CRC Press, Boca Naton, Florida, 1984;
- 10 - hydroksylinnholdet står for hydroksylinnholdet slik det bestemmes ved tilsetning av et overskudd av dialkylmagnesium til en oppslemming av den faste bærer og ved å bestemme mengden av dialkylmagnesium som er igjen i løsningen ved hjelp av kjente teknikker. Denne metode er basert på reaksjonen av $S-OH + MgR_2 \rightarrow S-OMgR + RH$, hvor S er den faste bærer.
- 15 Disse hydroksylgrupper (OH-grupper), hvor bæreren er silisiumdioksyd, er avledet fra silanolgrupper på silisiumdioksyd-overflaten, og
- porevolumet betyr porevolumet slik det bestemmes ved hjelp av nitrogenadsorpsjon.

I den faste, partikkelformige bærer (A)(v) er fortrinnsvis minst 70 vekt%,
20 mer foretrukket minst 90 vekt%, av den faste, partikkelformige bærer i form av et agglomerat av subpartikler.

Den faste, partikkelformige bærer (i det følgende kalt fast bærer) har generelt (i) et spesifikt overflateareale på fra 100 til 1000 m²/g, (ii) et overflatehydroksylinnhold på ikke mer enn 5 mmol hydroksylgrupper pr. gram fast bærer,
25 (iii) et porevolum på fra 0,3 til 3,0 cm³/g, og (iv) en midlere partikkelstørrelse på fra 1 til 200 µm. Dersom det spesifikke overflateareale og porevolumet er for lavt, vil dette føre til en lav katalysatoreffektivitet. Mengden av magnesiumhalogenid som kan anbringes på bæreren er dessuten avhengig av bærerens spesifikke overflateareale; jo lavere det spesifikke overflateareale er, desto mindre magne-
30 siumhalogenid vil kunne anbringes på bæreren, noe som resulterer i en lavere katalysatoreffektivitet. Hydroksylinnholdet bør være så lavt som mulig. For høyt hydroksylinnhold reduserer katalysatoreffektiviteten. Partikkelstørrelsen henger også sammen med katalysatoreffektiviteten, desto mindre partikkelstørrelse,

desto høyere effektivitet. Optimal partikkelstørrelse avhenger av den endelige anvendelse for katalysatorkomponenten, som diskutert i det følgende. Fortrinnsvis har den faste bærer (i) et spesifikt overflateareale på fra 200 til 600 m²/g, (ii) et overflate-hydroksylinnhold på fra 0 til ikke mer enn 3 mmol hydroksyl-
5 grupper pr. gram fast bærer, (iii) et porevolum på fra 0,5 til 2,5 cm³/g, (iv) en midlere partikkelstørrelse på 3 til 150 µm.

Eksempler på egnede bærermaterialer inkluderer faste, uorganiske oksyder, så som silisiumdioksyd, aluminiumoksyd, magnesiumoksyd, titanoksyd, thoriumoksyd, og blandede oksyder av silisiumdioksyd og ett eller flere blandede
10 oksyder av metaller fra gruppe 2 eller 13, så som blandede oksyder av silisiumdioksyd/magnesiumoksyd, silisiumdioksyd/aluminiumoksyd. Silisiumdioksyd, aluminiumoksyd og blandede oksyder av silisiumdioksyd og én eller flere gruppe 2- eller 13-metalloksyder er foretrukne bærermaterialer. Foretrukne eksempler på slike blandede oksyder er silisiumdioksyd/aluminiumoksyder inneholdende store
15 mengder av silisiumdioksyd, så som zeolitter og zeolitter underkastet en de-alumineringsbehandling for å øke forholdet silisiumdioksyd/aluminiumoksyd. Silisiumdioksyd er mest foretrukket. Den faste bærer kan inneholde små mengder, opptil ca. 5000 deler pr. million på vektbasis, av ytterligere elementer som ikke på skadelig måte påvirker den katalytiske aktivitet for bærerkatalysatoren, vanligvis i
20 form av oksyd.

Mengden av hydroksylgrupper i bæreren, dersom den overstiger den ønskede mengde, kan reduseres eller elimineres ved å behandle bærermaterialet enten termisk eller kjemisk. En termisk behandling omfatter oppvarming av bærermaterialet ved temperaturer på fra ca. 250°C til ca. 870°C, mer
25 foretrukket fra ca. 600°C til 800°C, i ca. 1 til ca. 24, fortrinnsvis i ca. 2 til ca. 20, mer foretrukket i ca. 3 til ca. 12, timer. Hydroksylgruppene kan også fjernes kjemisk ved å behandle bærermaterialet med konvensjonelle dehydroksyleringsmidler, så som f.eks. SiCl₄, klorsilaner, silylaminer, aluminiumalkyler, og lignende ved en temperatur på fra ca. -20°C til ca. 120°C, mer foretrukket fra ca. 0°C til
30 40°C i vanligvis mindre enn 30 minutter.

Enhver mengde av adsorbert vann på den faste bærer bør i hovedsak fjernes, dvs. til et nivå mindre enn 0,05 g vann pr. gram bærer. Dette kan gjøres ved oppvarming av bæreren til temperaturer fra 150 til 250°C i en tilstrekkelig

tidsperiode.

Foretrukne agglomererte, faste silisiumdioksyd-bærere for anvendelse i foreliggende oppfinnelse er tilgjengelige fra Grace Davison, en avdeling av W.R. Grace & CO., Conn., Baltimore, under betegnelsen Sylopol™ 948, Sylopol 956, Sylopol 2104 og Sylopol 2212. Sylopol er et registrert varemerke for Grace Davison.

Den faste bærer for anvendelse i foreliggende oppfinnelse kan fremstilles ved hjelp av hvilken som helst metode som omfatter et agglomereringsstrinn for å gi en agglomerert bærer. Spesifikke eksempler på en agglomereringsprosedyre for fremstilling av faste, partikkelformige bærere som er anvendbare i foreliggende oppfinnelse, er beskrevet i US-patent 2 457 970 og US-patent 3 607 777. I US-patent 2 457 970 beskrives en fremgangsmåte hvor en løsning av kiseltsyre sprayeres for å gi silisiumdioksyd. I US-patent 3 607 777 beskrives en fremgangsmåte for å danne mikro-sfærisk silikagel ved å spraytørke en kraftig agitert oppslemming av en myk silikagel.

Katalysatorkomponenten på bærer ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter videre et magnesiumhalogenid (B), fortrinnsvis magnesiumbromid eller -klorid, mest foretrukket magnesiumklorid.

Forholdet magnesiumhalogenid (B) til fast, partikkelformig bærer (A) er vanligvis fra 0,5 til 5,0 mmol av (B) pr. gram av (A), fortrinnsvis fra 1,5 til 4,0 mmol av (B) pr. gram av (A).

Egnede magnesiumhalogenider (B) er magnesiumdibromid eller -diklorid, mest foretrukket magnesiumdiklorid. Magnesiumhalogenidet anvendes som et løsningsmiddel i et polart løsemiddel, så som f.eks. vann, alkoholer, etere, estere, aldehyder eller ketoner. Foretrukne løsemidler er vann, alkoholer, så som etanol, samt estere, så som tetrahydrofuran. Den faste bærer suspenderes typisk i løsningen av magnesiumhalogenid og agiteres i en tilstrekkelig tidsperiode, generelt i 2 til 12 timer. Dersom det anvendes et polart løsemiddel, må det sørges for at det polare løsemiddel hovedsakelig fjernes før tilsetning av komponenter (D) eller (E).

Katalysatorkomponenten på bærer tilveiebringes fortrinnsvis ved impregnering av den faste bærer med en hydrokarbonløselig magnesiumforbindelse (B') med formelen

$R_{2-n}MgX_n \cdot MR'_y$, hvor R på uavhengig måte i hvert tilfelle er en hydrokarbyl-
 gruppe med fra 1 til 20 karbonatomer, X på uavhengig måte i hvert tilfelle er
 halogen eller hydrokarbyloksy med fra 1 til 20 karbonatomer i hydrokarbyldelen
 derav, n er fra 0 til 2, under den forutsetning av dersom X er halogen, så er n
 5 maksimalt 1, M er aluminium, sink eller bor, R' er på uavhengig måte i hvert
 tilfelle hydrogen, hydrokarbyl eller hydrokarbyloksy med fra 1 til 20 karbonatomer
 i hydrokarbyldelen derav, y har en verdi tilsvarende valensen til M, og x har en
 verdi fra 0 til 10, og halogenering av magnesiumforbindelsen (B') til magnesium-
 halogenidet (B) med et halogeneringsmiddel (C). Anvendelse av en hydrokarbon-
 10 løselig magnesiumforbindelse gjør at impregnering kan finne sted i det samme
 hydrokarbonløsemiddel som kan anvendes i de etterfølgende trinn for å fremstille
 en katalysatorkomponent og katalysator. Hydrokarbonløsemidler kan også lett
 fjernes fra katalysatorkomponenten på bærer, og etterlater ingen skadelige rester
 dersom det er ønsket at katalysatorkomponenten skal isoleres. Impregnering
 15 med et magnesiumhalogenid forutsetter anvendelse av polare løsemidler, så
 som vann eller tetrahydrofuran, som krever strengere prosedyrer for fjerning før
 tilsetning av ytterligere katalysatorkomponenter. Også løsemidler så som tetra-
 hydrofuran danner et solvat med magnesiumhalogenid, og som ikke lett kan fjer-
 nes ved hjelp av vanlige tørkeprosedyrer og trenger tilsetning av ytterligere
 20 mengder av gruppe 13-hydrokarbylforbindelse for å opprettholde høy katalysator-
 effektivitet.

Hydrokarbonuløselige magnesiumforbindelser kan gjøres hydrokarbon-
 løselige ved å kombinere magnesiumforbindelsen med en forbindelse MR'_y i en
 mengde som er tilstrekkelig til å gjøre det resulterende kompleks hydrokarbon-
 25 løselig, noe som vanligvis krever ikke mer enn ca. 10, fortrinnsvis ikke mer enn
 ca. 6, mer foretrukket ikke mer enn ca. 3 mol MR'_y pr. mol magnesium-
 forbindelse.

Mer foretrukket har forbindelse (B') formelen

$R_{2-n}MgX_n \cdot xMR'_y$, hvor R på uavhengig måte i hvert tilfelle er en hydrokarbyl-
 30 gruppe med fra 1 til 10 karbonatomer, X er på uavhengig måte i hvert tilfelle
 hydrokarbyloksy med fra 1 til 10 karbonatomer i hydrokarbyldelen derav, n er fra
 0 til 2, M er aluminium eller bor, R' er på uavhengig måte i hvert tilfelle hydro-
 karbyl med fra 1 til 10 karbonatomer i hydrokarbyldelen derav, y er 3, og x har en

verdi fra 0 til 6. Mest foretrukne forbindelser MR'_y er trialkylaluminiumforbindelser.

Eksempler på spesifikke magnesiumforbindelser (B') er dietylmagnesium, di-n-butylmagnesium, n-butyl-s-butylmagnesium, n-butyletylmagnesium, n-butylloktylmagnesium, n-butylmagnesiumbutoksyd, etylmagnesiumbutoksyd, butylmagnesiumetoksyd, oktylmagnesiumetoksyd, butylmagnesium-i-propoksyd, etylmagnesium-i-propoksyd, butylmagnesium-n-propoksyd, etylmagnesium-n-propoksyd, s-butylmagnesiumbutoksyd, butylmagnesium-2,4-dimetyl-pent-3-oksyd, n-butylmagnesiumoktoksyd, s-butylmagnesiumklorid, n-butylmagnesiumklorid, etylmagnesiumklorid, butylmagnesiumbromid, oktylmagnesiumklorid, etylmagnesiumbromid og s-butylmagnesiumbromid. Ikke alle alkylmagnesiumhalogenid-forbindelser er løselige, og det kan derfor være nødvendig å anvende et polart løsemiddel, som beskrevet i forbindelse med magnesiumhalogenid-løsemidlene i det foregående, for å oppløse dem. Dette er imidlertid ikke en foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse.

Mest foretrukket har magnesiumforbindelsen (B') formelen $R_2Mg \cdot xMR'_y$, og R er på uavhengig måte i hvert tilfelle en alkylgruppe med fra 2 til 8 karbonatomer, og M, R', x og y er som tidligere definert. Svært foretrukne forbindelser (B') velges fra gruppen som består av dietylmagnesium, n-butyl-s-butylmagnesium, n-butyletylmagnesium og n-butylloktylmagnesium.

Dersom den faste bærer impregneres med en løsning av en magnesiumforbindelse (B') som kan omvandles til magnesiumhalogenid ved hjelp av halogenering, bør det være et etterfølgende halogeneringstrinn. Halogeneringsmidler (C) som er i stand til å halogenere magnesiumforbindelser (B'), inkluderer hydrogenhalogenider, silisiumhalogenider med formelen $R'''_bSiX''_{4-b}$, hvor R''' er hydrogen eller hydrokarbyl, X'' er halogen og b er 0, 1, 2 eller 3, karboksylsyrehalogenider, hydrokarbylhalogenider, borhalogenider, fosforpentaklorid, tionylklorid, sulfurylklorid, fosgen, nitrosylklorid, et halogenid av en mineralsyre, klor, brom, et klorert polysiloksan, et hydrokarbyl-aluminiumhalogenid, aluminiumtriklorid og ammoniumheksafluorsilikat.

Halogeneringsmidlet (C) velges fortrinnsvis fra gruppen som består av alkylaluminiumhalogenider, med fordel alkylaluminiumsesqui- eller dihalogenider, hydrogenhalogenider, silisiumhalogenider og borhalogenider.

Halogeneringsmidlet er fortrinnsvis et kloreringsmiddel. Mest foretrukket er (C) hydrogenklorid. Det foretrekkes vannfritt hydrogenklorid med høy renhet som inneholder mindre enn 10 deler pr. million oksygen og mindre enn 5 deler pr. million vann. Svært foretrukket i utførelsen av foreliggende oppfinnelse er anvendelsen av dialkylmagnesiumforbindelse (B') i kombinasjon med et hydrogenhalogenid, spesielt hydrogenklorid, halogeneringsmiddel (C). Dette ville gi den ønskede form av magnesiumhalogenid, spesielt magnesiumdiklorid, på silisiumdioksydoverflaten under regenerering av den faste bærer, spesielt silisiumdioksyd, i sin opprinnelige form. Det antas at når den faste bærer, spesielt silisiumdioksyd, impregneres, reagerer dialkylmagnesium med OH-gruppene på bræroverflaten. Anvendelse av hydrogenhalogenider som halogeneringsmiddel antas å regenerere OH-gruppene på overflaten av den faste bærer under samtidig dannelse av magnesiumhalogenid. Biproduktet av halogeneringstrinnet, dersom det anvendes et hydrogenhalogenid, er et alkan eller to alkaner som lett kan skilles fra katalysatorkomponenten på bærer ettersom de typisk er gasser. Dersom det anvendes magnesiumforbindelser som inneholder hydrokarbyloksygrupper, så oppstår alkoholer som biprodukt, noe som krever et separat trinn for fjerning. Andre halogeneringsmidler, så som aluminium, bor eller silisiumhalogenider etterlater aluminium-, bor- eller silisiumrester i produktene. Alkylaluminiumhalogenider er dessuten sterke reduksjonsmidler og deres tilstedeværelse under tilsetning av komponent (D), som skal diskuteres i det følgende, kan føre til reduksjon av komponent (D) i løsning og ikke på bæreren. Reduksjon av komponent (D) i løsningen er ikke ønskelig, ettersom det kan gi mindre ønskelig romdensitet og partikkelstørrelses-egenskaper for polymeren som er fremstilt med en slik katalysator. Anvendelsen av hydrogenhalogenid reduserer disse problemer og øker ikke metallinnholdet i den endelige katalysator og således polymer.

Selv om det med mindre mengder av (C) kan oppnås forbedringer med hensyn til lavere klorid-restinnhold i katalysatoren og således eventuell polymer, så er mengden av (C) fortrinnsvis tilstrekkelig til å omdanne hovedsakelig alt av (B') til magnesiumdihalogenid. Med hovedsakelig alt av (B') menes minst 75 mol% (B'), vanligvis minst 90 mol% (B'), fortrinnsvis minst 95 mol% (B') og mest foretrukket minst 99 mol% (B'). Dersom det er igjen for mye alkylmagnesium når komponent (D) tilsettes, kan dette føre til overreduksjon av komponent (D).

Katalysatorkomponenten på bærer beskrevet ovenfor kan separeres fra løsemidlet eller fortynningsmidlet og tørkes og lagres over lengre tid. Denne katalysatorkomponent på bærer kan på et ønsket tidspunkt kombineres med ytterligere katalysatorkomponenter, som beskrevet i det følgende.

- 5 I henhold til et ytterligere aspekt av foreliggende oppfinnelse, omfatter (D) katalysatorkomponenten på bærer, beskrevet ovenfor, videre en overgangsmetallforbindelse med metall fra gruppe 4 eller 5, fortrinnsvis titan, zirkonium, hafnium eller vanadium. Gruppe 4- eller 5-overgangsmetallforbindelse (D) anvendt i foreliggende oppfinnelse er fortrinnsvis et halogenid, hydrokarbyloksyd
10 eller blandet halogenid/hydrokarbyloksyd av titan, zirkonium, hafnium eller vanadium.

- Egnede gruppe 4-overgangsmetallforbindelser er representert ved formelen $MX_{4-a}(OR)_a$, hvor M er titan, zirkonium eller hafnium, hver R er på uavhengig måte en alkylgruppe med fra 1 til ca. 20, fortrinnsvis fra ca. 1 til ca. 10,
15 mer foretrukket fra 2 til ca. 8 karbonatomer; X er et halogenatom, fortrinnsvis klor; og har en verdi fra 0 til 4. Spesielt egnede titanforbindelser inkluderer f.eks. titan-tetraklorid, titan-tetraisopropoksyd, titan-tetraetoksyd, titan-tetrabutoksyd, titan-triisopropoksydklorid, samt kombinasjoner av disse. Analoge zirkonium- og hafniumforbindelser er også egnede.

- 20 Egnede gruppe 5-overgangsmetallforbindelser er fortrinnsvis vanadiumforbindelser, så som de som er representert ved formlene VX_4 og $V(O)X_3$, hvor hver X er på uavhengig måte OR eller et halogenidatom, fortrinnsvis klorid, og hver R er på uavhengig måte en alkylgruppe med fra 1 til ca. 20, fortrinnsvis fra ca. 2 til ca. 8, mer foretrukket fra ca. 2 til ca. 4, karbonatomer. Spesielt egnede
25 vanadiumforbindelser inkluderer vanadium-tetraklorid, vanadium-trikloridoksyd, vanadium-trietoksydoksyd og kombinasjoner derav.

- Blandinger av gruppe 4- og 5-overgangsmetallforbindelser, fortrinnsvis titan og vanadium, kan anvendes for å regulere molekylvekt og molekylvektfordeling for de fremstilte polymerer. Mest foretrukket er (D) titan-tetraklorid eller
30 zirkonium-tetraklorid.

Molforholdet mellom (B) og (D) i katalysatorkomponenten på bærer er generelt fra ca. 1:1 til ca. 40:1 og fortrinnsvis fra 3:1 til 20:1.

I henhold til foreliggende oppfinnelse kan katalysatorkomponenten på

bærer beskrevet i det ovenstående videre omfatte (E) en metallorganisk forbindelse fra gruppe 3 eller 13. Egnede eksempler på gruppe 13-forbindelser er representert ved formelen R_yMX_z , hvor M er et gruppe 13-metall, fortrinnsvis aluminium eller bor, hver R er på uavhengig måte en alkylgruppe med fra 1 til ca. 20, fortrinnsvis fra ca. 1 til ca. 10, mer foretrukket fra ca. 2 til ca. 8 karbonatomer, X er et halogenatom, fortrinnsvis klor, y og z kan hver på uavhengig måte ha en verdi fra 1 til en verdi lik valensen til M, og summen av y og z er lik valensen av M. Mer foretrukket er (E) et alkylaluminiumhalogenid. Spesielt egnede komponenter (E) omfatter etylaluminium-diklorid, etylaluminium-sesquiklorid, dietylaluminiumklorid, isobutylaluminium-diklorid, diisobutylaluminiumklorid, oktylaluminium-diklorid og kombinasjoner derav.

Molforholdet mellom (E) og (D) er fortrinnsvis fra 0,1:1 til 100:1, mer foretrukket fra 0,5:1 til 20:1, mest foretrukket fra 1:1 til 10:1.

Katalysatorkomponenten på bærer tilveiebringes fortrinnsvis ved at den faste, partikkelformige bærer (A) impregneres med en løsning av magnesiumhalogenidet (B) eller med en løsning av en magnesiumforbindelse (B'), som kan omvandles til magnesiumhalogenid (B) ved halogenering; idet en magnesiumforbindelse (B'), dersom en magnesiumforbindelse (B') anvendes, halogeneres til magnesiumhalogenid (B) med et halogeneringsmiddel (C); under eventuell utvinning av katalysatorkomponenten på bærer; idet gruppe 4- og 5-overgangsmetallforbindelse (D) kombineres med katalysatorkomponenten på bærer, idet det oppnådde produkt kombineres med gruppe 2- eller 13-metallorganisk forbindelse (E), og idet katalysatorkomponenten på bærer eventuelt utvinnes.

I en i høy grad foretrukket katalysatorkomponent på bærer er (A) en fast silisiumdioksydbærer, (B) er magnesium-diklorid, (D) er et halogenid, hydrokarbyloksyd eller blandet halogenid/hydrokarbyloksyd av titan, zirkonium, hafnium eller vanadium, og (E) er et alkylaluminiumhalogenid. Enda mer foretrukket i en slik komponent er det 0,5 til 5,0 mmol (B) pr. gram av den faste, partikkelformige bærer (A), (D) er titan-tetraklorid eller zirkonium-tetraklorid eller en blanding derav, molforholdet mellom (B) og (D) er fra 1:1 til 40:1, (E) er et alkylaluminiumhalogenid, og molforholdet mellom (E) og (D) er fra 0,1:1 til 100:1 mol (E) pr. mol (D).

Dersom det er ønskelig å anvende katalysatorkomponenten på bærer ved

fremstillingen av olefinpolymerer med en høy grad av stereospesifisitet, kan det anvendes en ytterligere komponent (F) som elektron-donor. Elektron-donoren kan være enhver organisk elektron-donor som har vært foreslått anvendt i en Ziegler-polymerisasjonskatalysator for å modifisere enten olefin-polymerisasjons-
5 produktets aktivitet eller stereospesifisitet. En hvilket som helst elektrondonor-forbindelse som er i stand til å danne komplekser med magnesiumhalogenider eller gruppe 4- eller 5-overgangsmetallforbindelser kan anvendes for fremstilling av katalysatorforbindelsen i henhold til foreliggende oppfinnelse. Eksempler på slike forbindelser omfatter etere, estere, ketoner, alkoholer, tioetere, tioestere, tio-
10 ketoner, tioler, sulfoner, sulfonamider, laktoner, aminer, amider og blandinger derav, samt andre forbindelser som inneholder N-, P- og/ eller S-atomer. Spesielt foretrukket blant estere er karboksyliske, aromatiske syrer, så som ftalsyre, og sure estere, så som etylbenzoat.

I henhold til et ytterligere aspekt av foreliggende oppfinnelse tilveiebringes
15 en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorkomponenter på bærer, som beskrevet i det foregående.

Foretrukne utførelser av komponenter (A), (B), (B'), (C), (D), (E) og (F) anvendt i foreliggende fremgangsmåte og de relative forhold dem imellom er blitt beskrevet i det foregående.

20 Selv om den faste komponent (A) kan settes til de andre komponenter i et passende medium, er det å foretrekke at den faste bærer (A) først oppslemmes i et hydrokarbon-fortynningsmiddel. Egnede konsentrasjoner av fast bærer i hydrokarbon-mediet er i området fra ca. 0,1 til ca. 15, fortrinnsvis fra ca. 0,5 til ca. 10, mest foretrukket fra ca. 1 til ca. 7, vekt%.

25 Tilsetningsrekkefølgen for de andre komponenter (B), (B'), (C), (D), (E) og eventuelt (F) i egnet flytende medium, om ønsket, til oppslemmingen av (A), eller av oppslemmingen av (A) til de andre komponenter, er ikke kritisk, forutsatt at dersom en dihydrokarbyl-magnesiumforbindelse (B') anvendes, så tilsettes halogeneringsmidlet (C) til (B') før tilsetning av overgangsmetallforbindelsen (D).
30 Tilsetning av (D) til en dihydrokarbyl-magnesiumforbindelse (B) ville føre til en for tidlig reduksjon av komponent (D), noe som fortrinnsvis bør unngås.

Selv om oppslemmingen av (A) kan kombineres med et magnesium-halogenid (B) oppløst i et polart løsemiddel, så er det å foretrekke at oppslemmingen av (A) kombineres med den hydrokarbonløselige magnesium-

- forbindelse (B'), fortrinnsvis oppløst i et hydrokarbon som kan være det samme eller forskjellig fra det hydrokarbon hvori (A) er oppslemmet. En kontakttid på vanligvis ca. 0,1 til ca. 10, fortrinnsvis fra ca. 0,2 til ca. 8, og mer foretrukket fra ca. 0,5 til ca. 4 timer, er tilstrekkelig for formålet med oppfinnelsen. Vanligvis
- 5 anvendes det 0,5 til 5,0 mmol (B) pr. gram (A), og fortrinnsvis 1,5 til 4,0 mmol (B) pr. gram (A). Konsentrasjonen av (B') i hydrokarbonet er med fordel fra 0,05 til 0,30 M. Dersom det anvendes et polart løsemiddel, fjernes dette fortrinnsvis før tilsetning av de andre komponenter. Dette kan typisk gjøres ved hjelp av fordampning eller destillasjon.
- 10 Komponent (C) tilsettes fortrinnsvis til blandingen av (A) og (B'), med fordel i et hydrokarbonmedium. Dersom komponent (C) under reaksjonsbetingelsene er en gass eller en væske, er det ikke behov for ytterligere for-
tynningsmiddel eller løsemiddel. Dersom (C) er et fast stoff, kan dette fortrinnsvis inkorporeres i et fortynningsmiddel eller et løsemiddel. Dersom (C) er en gass,
- 15 bobles den fortrinnsvis gjennom den omrørte blanding av (A) og (B'). Fortrinnsvis er den tilsatte mengde av (C) tilstrekkelig til å omvandle hovedsakelig alt (B') til magnesiumhalogenid (B). Kontakttiden bør være tilstrekkelig til å halogenere (B') i ønsket grad. Vanligvis er kontakttiden fra ca. 0,1 til ca. 100, fortrinnsvis fra ca. 0,2 til ca. 20, mer foretrukket fra ca. 0,5 til ca. 10 timer.
- 20 Ved dette punkt i prosessen kan løsemidlet eller fortynningsmidlet separeres ved hjelp av fordampning, filtrering eller dekantering, og den resulterende katalysatorkomponent på bærer bestående av den faste, partikkelformige bærer (A) med et magnesiumhalogenid (B) avsatt på denne (også referert til som forløperblanding) kan tørkes og lagres før tilsetning av de eventuelle ytterligere
- 25 komponenter (D), (E) og (F). Alternativt kan de ytterligere komponenter tilsettes uten dette isoleringstrinn. Forløperblandingen er ustabil i en atmosfære som inneholder oksygen og fuktighet, og før tilsetning av ytterligere komponenter bør oksygenet og fuktigheten fjernes omhyggelig. Lagring bør derfor foregå i en inert atmosfære, f.eks. nitrogen.
- 30 Overgangsmetallkomponent (D), som, dersom den er i fast tilstand, på forhånd løses opp i et egnet hydrokarbonmedium, kombineres fortrinnsvis med forløperblandingen i et egnet hydrokarbonmedium. Foretrukne hydrokarboner inkluderer alifatiske hydrokarboner så som pentan, heksan, heptan, oktan og blandinger derav. Kontakttiden er vanligvis fra 0,1 til 100, fortrinnsvis fra 0,5 til

20, og mer foretrukket fra 1 til 10 timer. To eller flere forskjellige overgangsmetallforbindelser kan blandes sammen før tilsetning til forløperblandingen. Komponent (D) tilsettes fortrinnsvis slik at det oppnås et molforhold mellom (B) og (D) på fra 1:1 til 40:1, og mer foretrukket fra 3:1 til 20:1. Konsentrasjonen av (D) i
5 hydrokarbonet er med fordel fra 0,005 til 0,03 M.

Komponent (E), fortrinnsvis oppløst i et hydrokarbonmedium, kan kombineres med forløperblandingen, men tilsettes fortrinnsvis før eller etter tilsetning av komponent (D). Mer foretrukket tilsettes (E) etter (D). Kontakttiden er typisk fra 1 til 100, fortrinnsvis fra 2 til 50, og mer foretrukket fra 5 til 20 timer. Komponent
10 (E) tilsettes fortrinnsvis slik at det oppnås et molforhold mellom (E) og (B) fra 0,1:1 til 100:1, mer foretrukket fra 0,5:1 til 20:1, mest foretrukket fra 1:1 til 10:1. Konsentrasjonen av (E) i hydrokarbonet er med fordel fra 0,005 til 0,03 M.

Om ønsket kan en elektron-donorkomponent (F) tilsettes samtidig eller etter tilsetning eller dannelse av magnesiumforbindelsen (B), gruppe 4- eller 5-
15 overgangsmetallforbindelsen (D) eller gruppe 2- eller 13-metallorganisk forbindelse (E).

Egnede hydrokarbonmedia som kan anvendes for å slemme opp fast bærer (A) og som kan tjene som fortynningsmiddel eller løsemiddel for hvilken som helst av de andre komponenter som anvendes i foreliggende oppfinnelse,
20 inkluderer alifatiske hydrokarboner, aromatiske hydrokarboner, nafteniske hydrokarboner, og kombinasjoner derav. Spesielt egnede hydrokarboner inkluderer f.eks. pentan, isopentan, heksan, heptan, oktan, isooktaner, nonan, isononan, dekan, cykloheksan, metylcykloheksan, toluen og kombinasjoner av to eller flere av slike fortynningsmidler.

25 Temperaturen som anvendes i hvilket som helst trinn i prosessen er vanligvis fra -20°C til 120°C, fortrinnsvis fra 0°C til 100°C, og mest foretrukket fra 20°C til 70°C.

Den ovenfor beskrevne prosess bør utføres under en inert atmosfære, idet luft (oksygen) og fuktighet bør unngås i den grad det er mulig. Egnede inerte
30 gasser inkluderer nitrogen, argon, neon, metan o.lign.

Katalysatorkomponenten på bærer som er fremstilt på denne måte kan anvendes, uten separasjon eller rensing, i polymerisasjonen av olefiner som beskrevet i det følgende. Alternativt kan katalysatorkomponenten lagres i hydrokarbonmediet eller isoleres fra hydrokarbonmediet og tørkes og lagres under

inerte betingelser i lang tid, f.eks. fra én måned til flere måneder.

I henhold til et ytterligere aspekt av foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det en olefin-polymerisasjons-katalysatorblanding på bærer omfattende katalysatorkomponenten ifølge foreliggende oppfinnelse inneholdende komponenter
 5 (A), (B), (D), (E) og eventuelt (F), som beskrevet heri, i kombinasjon med en katalysator.

Katalysatorkomponentene og blandingerne ifølge foreliggende oppfinnelse kan med fordel anvendes i høytrykks-, løsnings-, oppslemmings- og gassfase-polymerisasjonsprosesser.

10 Egnede kokatalysatorer inkluderer f.eks. alumoksaner og forbindelser tilsvarende formelen R^zGX^{3-z} , hvor G er aluminium eller bor, R er på uavhengig måte i hvert tilfelle hydrokarbyl, X er på uavhengig måte i hvert tilfelle halogenid eller hydrokarbyloksyd, og z er et tall fra 1 til 3. Foretrukkede forbindelser med denne formel er slike hvor z er 2 eller 3, mest foretrukket 3. Spesielt egnede
 15 komponenter inkluderer trietylaluminium, trimetylaluminium, triisobutylaluminium, triheksylaluminium, trioktylaluminium, dietylaluminiumklorid, og kombinasjoner av to eller flere slike forbindelser.

Egnede alumoksaner inkluderer de som er representert ved formelen $[-Al(R)-O-]_x$ for cykliske alumoksaner og

20 $R[-Al(R)O-]_xAlR_2$ for lineære alumoksaner, hvor R er en alkylgruppe med fra 1 til ca. 8 karbonatomer og x har en verdi fra 1 til 50, fortrinnsvis høyere enn ca. 5. Alumoksaner fremstilles typisk ved å reagere vann med en trialkylaluminium-forbindelse under betingelser som regulerer den svært eksoterme reaksjon, slik som i fortynnede konsentrasjoner eller ved å anvende vann i fast form, f.eks.
 25 som krystallvann av salter eller som absorbert vann av uorganiske oksydforbindelser. Spesielt egnede alumoksaner inkluderer f.eks. metylalumoksan, heksaisobutyl-tetraalumoksan, metylalumoksan, hvor et antall metylgrupper er erstattet med andre alkylgrupper, så som isobutyl og kombinasjoner derav. Det kan også anvendes blandinger av alumoksaner med alkylaluminium-forbindelser,
 30 så som f.eks. trietylaluminium eller tributylaluminium.

Kokatalysatoren kan anvendes i en suspensjon eller i en suspensjons-polymerisasjonsprosess i mengder som gir et forhold av aluminium- eller bor-atomer i kokatalysatoren pr. atom i overgangsmetall (D) i katalysator-

komponenten på bærer på fra ca. 1:1 til ca. 1000:1, fortrinnsvis fra ca. 5:1 til ca. 500:1, mer foretrukket fra ca. 5:1 til ca. 200:1.

Kokatalysatoren kan anvendes i en løsnings- eller høytrykks-polymerisasjonsprosess i mengder som gir et forhold av aluminium- eller boratomer pr. atom overgangsmetall på fra ca. 0,1:1 til ca. 50:1, fortrinnsvis fra ca. 1:1 til ca. 20:1, mer foretrukket fra ca. 2:1 til ca. 15:1.

I en oppslemmings-olefin-polymerisasjonsprosess har den faste bærer (A) vanligvis en midlere partikkeldiameter på fra ca. 1 μm til ca. 200 μm , mer foretrukket fra ca. 5 μm til ca. 100 μm , og mest foretrukket fra ca. 20 μm til ca. 80 μm .

I en gassfase-olefin-polymerisasjonsprosess har den faste bærer (A) fortrinnsvis en midlere partikkeldiameter på fra ca. 20 μm til ca. 200 μm , mer foretrukket fra ca. 30 μm til ca. 150 μm , og mest foretrukket fra ca. 50 μm til ca. 100 μm .

I en løsnings- og høytrykks-olefin-polymerisasjonsprosess har den faste bærer (A) vanligvis en midlere partikkeldiameter på fra ca. 1 μm til ca. 40 μm , mer foretrukket fra ca. 2 μm til ca. 30 μm , og mest foretrukket fra ca. 3 μm til ca. 20 μm .

Egnede olefiner som kan polymeriseres i kontakt med den foreliggende katalysatorblanding, inkluderer f.eks. alfa-olefiner med fra 2 til ca. 20, fortrinnsvis fra ca. 2 til ca. 12, mer foretrukket fra ca. 2 til ca. 8 karbonatomer, og kombinasjoner av to eller flere slike alfa-olefiner. Spesielt egnede alfa-olefiner inkluderer f.eks. etylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-metylpenten-1, 1-heksen, 1-hepten, 1-okten, 1-nonen, 1-decen, 1-undecen, 1-dodecen, 1-tridecen, 1-tetradecen, 1-pentadecen eller kombinasjoner derav. Alfa-olefinene er fortrinnsvis etylen, propen, 1-buten, 4-metylpenten-1, 1-heksen, 1-okten og kombinasjoner av etylen og/ eller propen med én eller flere av slike andre alfa-olefiner.

En oppslemmingsprosess anvender typisk et inert hydrokarbon-fortynningsmiddel og temperaturer fra ca. 0°C og opptil en temperatur like under den temperatur hvor den resulterende polymer blir i hovedsak løselig i det inerte polymerisasjonsmedium. Foretrukne temperaturer er fra ca. 60°C til ca. 95°C. Trykk ligger vanligvis i området fra 1 til 100 bar. Løsningsprosessen utføres ved temperaturer fra den temperatur hvor den resulterende polymer er løselig i et inert løsemiddel eller den spesielle monomer opptil ca. 275°C, fortrinnsvis ved

temperaturer fra ca. 130°C til ca. 260°C, mer foretrukket fra ca. 150°C til ca. 240°C. Som inerte løsemidler anvendes typisk hydrokarboner og fortrinnsvis alifatiske hydrokarboner. I løsningsprosesser er trykket typisk fra 1 til 100 bar. Typiske driftsbetingelser for gassfase-polymerisasjoner er fra 20 til 100°C, mer foretrukket fra 40 til 80°C. I gassfase-prosesser er trykket typisk fra under-atmosfærisk til 100 bar. Høytrykks-prosesser gjennomføres ved temperaturer fra ca. 100 til ca. 400°C og ved trykk i området fra 500 til 3000 bar.

Etter at oppfinnelsen er beskrevet, vil nå eksemplene være ytterligere illustrasjon av oppfinnelsen og er ikke å anse som begrensende. Dersom ikke annet er angitt, er alle deler og prosentandeler på vektbasis.

Eksempler

Den faste bærer (A) anvendt i de følgende eksempler, inkluderer en serie av agglomererte silikageler tilgjengelig fra Grace Davison under handelsnavnet Sylopol, med midlere partikkelstørrelser på 6, 12, 20, 45 og 70 µm, som spesifisert av leverandør (med angitt nomenklatur hhv. 6A, 12A, 20A, 45A og 70A). I sammenligningseksemplene ble det anvendt en serie av granulerte silikageler, også disse fra Grace Davison under handelsnavnet Sylopol, med midlere partikkelstørrelser på 13, 26 og 41 µm, samt to andre granulerte silisiumdioksyder, Davison 952 og Davison Syloid 245, med partikkelstørrelser på hhv. 6 og 90 µm. De granulerte silisiumdioksyder ble gitt nomenklaturen hhv. 13G, 26G, 41G, 6G og 90G. Egenskapene for disse faste bærere er angitt i tabell 1.

TABELL 1

	Gjennom- snittlig partikkelstr. (μm)	Hydroksyl- innhold (mmol/g)	Overflate- areale (m^2/g)	Porevolum (cm^3/g)	Tilstand
6A	5,8	2,2	315	1,56	agglomerert
12A	13,2	2,1	268	1,67	agglomerert
20A	19,6	2,0	305	1,66	agglomerert
45A	45,0	2,0	255	1,50	agglomerert
70A	70,0	2,0	259	1,50	agglomerert
6G	6,0	2,3	400	1,50	granulert
13G	12,6	2,0	268	1,67	granulert
26G	26,0	2,0	271	1,70	granulert
41G	41,0	2,0	273	1,80	granulert
90G	90,0	1,1	350	1,50	granulert

Alle silisiumdioksyder anvendt i foreliggende eksempler og sammen-
ligningseksempler var tørket ved 750°C under nitrogen i et fluidisert skikt for å
5 oppnå overflate-hydroksylinnhold som spesifisert i tabell 1.

Den anvendte butyletyl-magnesiumforbindelse (B') ble anskaffet fra Akzo
under handelsnavnet Magala BEM, som en 15 vekt% løsning i heptan.

I de følgende eksempler bestemmes strømningsgraden for smelteindeks-
verdien I_2 og for verdien I_{10} ved hjelp av ASTM D-1238, hhv. betingelser E og N.

10 Smelteflyt-forholdet, MFR, eller I_{10}/I_2 , er et dimensjonsløst tall som man kommer
frem til ved å dividere strømningsgraden ved betingelse N med strømnings-
graden ved betingelse E, og dette diskuteres i seksjon 7.3 i ASTM D-1238. Den
tilsynelatende romdensitet bestemmes som en uavsatt romdensitet i henhold til
prosedyren i ASTM 1895, under anvendelse av et malings-volumeter fra Sargent-
15 Welch Scientific Company (katalog nr. S-64985) som sylindren i stedet for den
som er spesifisert i ASTM-frømgangsmåten. Polymerpartikkelstørrelse be-
stemmes ved sikting av pulveret gjennom to USA-standard testsikter, som opp-

fyller ASTM-E-11-kriteriene. Til ca. 100 gram polymerer tilsettes 0,1 g findelt kjørnøk, og blandingen siktes deretter gjennom sikter nr. 20, 30, 35, 40 og 60, tilsvarende åpninger på hhv. 850, 600, 500, 425 og 250 μm . Vekten av det gjenværende materiale på siktene forskjellsmåles deretter, og materialet som

5 passerte gjennom sikt nr. 60 siktes ytterligere gjennom sikter nr. 80, 100, 140 og 200, som tilsvarer åpninger på hhv. 180, 150, 106 og 75 μm . Prosentandelen av materiale som passerte gjennom hver sikt beregnes deretter og plottes på logaritmisk sannsynlighets-papir med siktstørrelsen på Y-aksen. Pulverets gjennom-

10 snittlige størrelse målt i vekt bestemmes ved kryssningen av den best passende kurve gjennom punktene med 50%-sannsynlighetslinjen. En standard referanse for partikkelstørrelses-målinger er Particle Size: Measurement, Interpretation and Application, av Riyad R. Irani og Clayton F. Callis, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

I hvert av de følgende eksempler og sammenligningseksempler, dersom

15 ikke annet er angitt, blandes katalysatorkomponentene ved omgivelsestemperatur i tørr, oksygenfri atmosfære.

I oppslemmings-polymerisasjonsforsøkene, dersom ikke annet er angitt, fylles en omrørt 5-liters autoklav-reaktor med ca. 1850 g vannfritt heksan og damprommet sveipes over med hydrogen før oppvarming til 85°C. Hydrogen

20 tilsettes opp til et trykk på 585 kPa, fulgt av etylen tilstrekkelig til å gi et totalt trykk til 1205 kPa. Etylenet tilføres kontinuerlig til reaktoren ved hjelp av en behovstilførsels-regulator. Den nødvendige mengde katalysatorkomponent på bærer blandes på forhånd med kokatalysator for å gi det ønskede komponent-mol-forhold kokatalysator til katalysator på bærer. Den resulterende katalysator-

25 blanding settes til reaktoren for å sette igang polymerisasjonen. Etter 45 minutter stoppes etylentilførselen og reaktoren luftes og avkjøles og polymeren filtreres og tørkes ved 80°C over natten i en vakuumovn. Etter tørking veies polymeren for å beregne katalysatoreffektiviteten. Polymerprøvene stabiliseres og deretter bestemmes smelteflyt, smelteflyt-forhold, partikkelstørrelse og romdensitet der det

30 er mulig.

Eksempler 1-4

15 g fast bærer 12A oppslemmes i 250 ml heksan. Butyletylmagnesium (BEM) (30mmol) settes til den omrørte suspensjon, og blandingen omrøres i to

timer. Vannfritt HCl (60 mmol) bobles gjennom suspensjonen i 15 minutter, fulgt av nitrogen for å fjerne eventuelt overskudd av HCl. Suspensjonen fordampes langsomt under vakuum ved romtemperatur i 12 timer, og det blir igjen et tørt, frittflytende pulver. 1,31 g av dette faste stoff resuspenderes under nitrogen i 74
5 ml heksan, hvori det tilsettes 0,38 g av en 10% løsning av titan-tetraklorid (TTC) i heksan. Oppslemmingen omrøres i 12 timer, fulgt av tilsetning av 0,66 ml 1,50 M dietylaluminium-klorid (DEAC) i heptan, fulgt av ytterligere omrøring i 24 timer. Før polymerisasjon tilsettes en heksanløsning av triisobutylaluminium (TiBAI) kokatalysator (0,15 M i heksan) for å gi et TiBAI/ Ti-molforhold på 150:1.

10 I eksempel 2 gjentas eksempel 1, men nå tilsettes det 1,33 ml 1,50 M DEAC i heptan. I eksempel 3 gjentas eksempel 1, men nå tilsettes det 2,00 ml 1,50 M DEAC i heptan. I eksempel 4 gjentas eksempel 1, men nå anvendes det ikke tørketriinn etter tilsetning av HCl, idet alle reaktantene tilsettes sekvensielt til beholderen.

15 Resultatene er angitt i tabell 2. Symbolene E_{Ti} , E_{Al} og E_{Cl} er katalysatorens effektivitet uttrykt som 10^6 gram polymer pr. gram av hhv. Ti, Al og Cl.

TABELL 2

Eks.	Bærer	BEM/silicium- dioksyd (mmol/g)	HCl/ BEM (mol/mol)	Mg/Ti (mol/mol)	DEAC/Ti (mol/mol)	ETi	EAL	ECi	I ₂ (g/ 10 m)	I ₁₀ / I ₂ -for- hold	Rom- densitet (kg/m ³)	Polymer- partikkelstr. (µm)
1	12A	2,0	2,7	10,0	5	1,27	0,014	0,048	1,21	9,63	352	159
2	12A	2,0	2,7	10,0	10	0,93	0,010	0,031	1,66	9,42	336	172
3	12A	2,0	2,7	10,0	15	1,06	0,011	0,033	1,51	9,53	352	175
4	12A	2,0	2,7	10,0	5	1,12	0,012	0,042	1,47	8,86	293	173

Eksempler 5-9

Eksempel 1 gjentas, men under anvendelse av forhold TiBAI-ko-katalysator/titan som spesifisert i tabell 3. Resultatene er angitt i den samme tabell.

TABELL 3

Eks.	TiBAI/Ti (mol/ mol)	E _{Ti}	E _{Al}	E _{Cl}	I ₂ (g/ 10 m)	I ₁₀ /I ₂ - forhold	Rom-- densitet (kg/ m ³)	Polymer- partik- kelstr. (µm)
5	25	0,62	0,037	0,023	0,84	9,86	370	163
6	50	0,67	0,022	0,025	1,09	9,83	363	177
7	75	0,70	0,015	0,026	1,14	9,83	363	171
8	100	0,94	0,016	0,034	1,30	9,58	358	174
9	150	0,89	0,010	0,033	1,66	9,38	341	179

Eksempler 10-12

I eksempel 10 ble 18 g fast bærer 6A oppslemmet i 500 ml Isopar™ E (til-
 5 gjengelig fra Exxon Chemical). BEM (36 mmol) settes til den omrørte suspen-
 sjon, og reaksjonsblandingen omrøres i to timer. Deretter bobles vannfritt HCl
 gjennom suspensjonen inntil en alikvot av oppslemmingen, hydrolysert i vann, ga
 en nøytral pH-verdi. Oppslemmingen renses med nitrogen i 10 minutter for å
 fjerne eventuelt overskudds-HCl. Til 178 ml av denne løsning tilsettes 2,30 g av
 10 en 10 vekt% løsning av titan-tetraklorid i Isopar E. Den resulterende blanding
 omrøres i 12 timer, fulgt av tilsetning av 8 ml av en 1,50 M DEAC i heptan. Det
 omrøres ytterligere i 24 timer. Før polymerisasjon tilsettes TiBAI-kokatalysator
 (0,15 M i heksan) for å gi et TiBAI/Ti-molforhold på 100:1.

I eksempel 11 oppslemmes 15 g av fast bærer 12A i 133 ml Isopar E. BEM
 15 (30 mmol) settes til den omrørte suspensjon, og suspensjonen omrøres i to
 timer. Vannfritt HCl bobles deretter gjennom suspensjonen inntil en alikvot av
 oppslemmingen, hydrolysert i vann, ga en nøytral pH-verdi. Oppslemmingen
 renses deretter med nitrogen i 10 minutter for å fjerne eventuelt overskudds-HCl.
 Til 132 ml av denne løsning tilsettes 1,15 g av en 10 vekt% løsning av titan-

tetraklorid i Isopar E. Oppslemmingen omrøres så i 12 timer, fulgt av tilsetning av 4 ml 1,50 M DEAC i heptan. Blandingen omrøres i ytterligere 24 timer. Før polymerisasjon tilsettes TiBAI-kokatalysator (0,15 M i heksan) for å gi et TiBAI/Ti-molforhold på 100.

- 5 I eksempel 12 oppslemmes 18 g av fast bærer 20A i 500 ml Isopar E. BEM (36 mmol) settes til den omrørte suspensjon, og blandingen omrøres i to timer. Vannfritt HCl bobles så gjennom suspensjonen inntil en alikvot av oppslemmingen, hydrolysert i vann, ga en nøytral pH-verdi. Oppslemmingen renses deretter med nitrogen i 10 minutter for å fjerne eventuelt overskudds-HCl. Til 178 ml
- 10 av denne løsning settes 2,30 g av en 10 vekt% løsning av titan-tetraklorid i Isopar E. Deretter omrøres oppslemmingen i 12 timer, fulgt av tilsetning av 8 ml 1,50 M DEAC i heptan, fulgt av ytterligere omrøring i 24 timer. Før polymerisasjon tilsettes TiBAI-kokatalysator (0,15 M i heksan) for å gi et TiBAI/Ti-molforhold på 100.

TABELL 4

Eks.	Bærere	BEM/silicium- dioksyd (mmol/g)	HCl/ BEM (mol/ mol)	Mg/Ti (mol/ mol)	DEAC/ Ti (mol/ mol)	E/Ti	E/Al	E/Cl	I ₂ (g/ 10 m)	I ₁₀ / I ₂ -forhold	Rom- densitet (kg/m ³)	Polymer- partikkelstr. (µm)
10	6A	2,0	2,0	10,0	10,0	1,69	0,018	0,056	1,83	8,86	331	109
11	12A	2,0	2,0	10,0	10,0	0,98	0,010	0,033	1,72	8,95	315	156
12	20A	2,0	2,0	10,0	10,0	0,60	0,006	0,020	2,08	9,33	381	251

Eksempler 13-18

I eksempel 13 gjentas eksempel 1, bortsett fra at det nå anvendes 0,66 ml 1,50 M etylaluminium-diklorid (EADC) i heptan i stedet for DEAC.

I eksempel 14 gjentas eksempel 1, bortsett fra at det nå anvendes 1,33 ml
5 1,50 M EADC i heptan i stedet for DEAC.

I eksempel 15 gjentas eksempel 1, bortsett fra at det nå anvendes 1,98 ml 1,50 M EADC i heptan i stedet for DEAC.

I eksempel 16 oppslemmes 15 g fast bærer 45A i 250 ml heksan. BEM (30 mmol) settes til den omrørte suspensjon, fulgt av omrøring i to timer. Vannfritt
10 HCl bobles deretter gjennom suspensjonen i 30 minutter, fulgt av nitrogen for å fjerne eventuelt overskudds-HCl. Suspensjonen fordampes deretter langsomt under vakuum ved romtemperatur i 12 timer for å etterlate et tørt, frittflytende pulver. En prøve på 1,30 g av dette faste stoff resuspenderes under nitrogen i 74 ml heksan, til hvilken det tilsettes 0,38 g av en 10 vekt% løsning av titan-tetra-
15 klorid i heksan. Oppslemmingen omrøres i 12 timer, fulgt av tilsetning av 0,66 ml 1,50 M EADC i heptan. Denne blanding omrøres i 24 timer. Før polymerisasjon tilsettes TiBAI-kokatalysator (0,15 M i heksan) for å gi et TiBAI/Ti-molforhold på 150:1.

I eksempel 17 gjentas eksempel 16, bortsett fra at det tilsettes 1,33 ml
20 1,50 M EADC i heptan.

I eksempel 18 gjentas eksempel 16, bortsett fra at det tilsettes 1,98 ml 1,50 M EADC i heptan.

TABELL 5

Eks.	Bærer	BEM/siliciumdioksyd (mmol/g)	HCl/BEM (mol/mol)	Mg/Ti (mol/mol)	EADC/Ti (mol/mol)	E _{Ti}	I ₂ (g/10 m)	I ₁₀ /I ₂ -forhold	Romdensitet (kg/m ³)	Polymerpartikkelstr. (µm)
13	12A	2,0	2,7	10,0	5,0	0,67	0,87	8,67	363	155
14	12A	2,0	2,7	10,0	10,0	0,57	0,51	9,72	310	156
15	12A	2,0	2,7	10,0	15,0	0,58	0,47	10,04	290	156
16	45A	2,0	2,7	10,0	5,0	0,44	1,70	9,88	338	266
17	45A	2,0	2,7	10,0	10,0	0,58	0,71	10,34	328	280
18	45A	2,0	2,7	10,0	15,0	0,36	0,48	10,64	283	290

Eksempler 19-22

I eksempel 19-22 fremstilles fire suspensjoner, hver inneholdende 18 g fast bærer 12A, oppslemmet i 500 ml Isopar E. BEM (36 mmol) settes til den omrørte suspensjon, og blandingen omrøres i to timer. Vannfritt HCl bobles så
5 gjennom suspensjonen for hhv. 30, 35, 40 og 45 minutter, fulgt av nitrogenrensing i 10 minutter. Analyse av oppslemmingen på dette punkt mht. klorid- og magnesiumkonsentrasjoner ga et molforhold Cl:Mg på 1,66, 1,97, 2,00 og 2,26. Til en prøve på 400 ml av oppslemmingen settes så 0,46 g titan-tetraklorid i 10 ml Isopar E. Oppslemmingen omrøres i 24 timer, fulgt av tilsetning av 16,3 ml
10 1,50 M DEAC i heptan, fulgt av ytterligere omrøring i 24 timer. Før polymerisasjon tilsettes TiBAI-kokatalysator (0,15 M i heksan) for å gi et TiBAI/Ti-molforhold på 100.

TABELL 6

Eks.	Bærer	HCl-tid (min)	BEM/si- lisium- dioksyd (mmol/g)	HCl/ BEM (mol/ mol)	Mg/Ti (mol/ mol)	DEAC/Ti (mol/mol)	E-Ti	I ₂ (g/10 m)	I ₁₀ / I ₂ -forhold	Rom- densitet (kg/m ³)	Polymer- partikkelstr. (μm)
19	12A	30	2,0	1,66	10,0	10,0	0,885	1,54	9,10	309	171
20	12A	35	2,0	1,97	10,0	10,0	0,935	1,95	9,18	309	166
21	12A	40	2,0	2,00	10,0	10,0	0,850	1,60	9,13	307	172
22	12A	45	2,0	2,26	10,0	10,0	0,609	0,79	9,93	347	157

Sammenligningseksempler 1-15

I sammenligningseksempler 1-4 oppslemmes 5 g fast bærer 6G i 250 ml heksan. BEM (10 mmol) settes til den omrørte suspensjon, og suspensjonen omrøres i to timer. Vannfritt HCl bobles så gjennom suspensjonen i 30 minutter, fulgt av nitrogen for å fjerne eventuelt overskudds-HCl. Suspensjonen fordampes deretter langsomt under vakuum ved romtemperatur i 12 timer for å gi et tørt, fritt-flytende pulver. Det faste stoff resuspenderes under nitrogen i 250 ml heksan, og 1,7 g av en 10 vekt% løsning av titan-tetraklorid i heksan tilsettes, fulgt av ytterligere omrøring i 24 timer. Det tas en 50 ml alikvot av denne oppslemming, og hhv. 2, 3, 4 og 5 ml 1,0 M EADC i heksan settes til prøven, som omrøres i 24 timer. Før polymerisasjon tilsettes TiBAI-kokatalysator (0,15 M i heksan) for å gi et TiBAI/Ti-molforhold på 150.

I sammenligningseksempler 5-8 gjentas sammenligningseksempler 1-4, bortsett fra at det ikke gjennomføres noe tørkettrinn etter tilsetning av HCl.

I sammenligningseksempel 9 oppslemmes 5 g fast bærer 13G i 500 ml Isopar E. BEM (10 mmol) settes til den omrørte suspensjon, og reaksjonsblandingen omrøres i to timer. Deretter bobles det vannfritt HCl gjennom suspensjonen inntil en alikvot av oppslemmingen, hydrolysert i vann, gir en nøytral pH-verdi. Oppslemmingen renses med nitrogen i 10 minutter for å fjerne eventuelt overskudds-HCl. Til denne oppslemming tilsettes det 110 µl titan-tetraklorid. Den resulterende blanding omrøres i 12 timer, fulgt av tilsetning av 6,7 ml av en 1,50 M løsning av DEAC i heptan. Det røres i ytterligere 24 timer. Før polymerisasjon tilsettes TiBAI-kokatalysator (0,15 M i heksan) for å gi et molforhold TiBAI/Ti på 100:1.

I sammenligningseksempel 10 gjentas sammenligningseksempel 9, bortsett fra at det nå anvendes 5 g fast bærer 30G i stedet for 5 g 13G. I sammenligningseksempel 11 gjentas sammenligningseksempel 9, bortsett fra at det nå anvendes 5 g fast bærer 45G i stedet for 5 g 13G. I sammenligningseksempler 12-15 gjentas sammenligningseksempler 5-8, bortsett fra at det nå anvendes fast bærer 90G i stedet for fast bærer 6G. Resultatene for sammenligningseksempler 1-15 er oppsummert i tabell 7.

TABELL 7

Eks.	Bærer	BEM/silium- dioksyd (mmol/g)	HCl/ BEM (mol/mol)	Mg/Ti (mol/mol)	DEAC/Ti (mol/mol)	E _{Ti}	I ₂ (g/10 m)	I ₁₀ / I ₂ -forhold	Rom- densitet (kg/m ³)	Polymer- partikkelstr. (µm)
1	6G	2,0	2,7	10,0	10	0,831	0,21	14,67	261	107
2	6G	2,0	2,7	10,0	15	0,737	0,12	16,70	253	102
3	6G	2,0	2,7	10,0	20	0,727	0,12	16,62	242	96
4	6G	2,0	2,7	10,0	25	0,483	0,11	15,62	200	122
5	6G	2,0	2,7	10,0	10	0,524	0,22	13,41	219	112
6	6G	2,0	2,7	10,0	15	0,781	0,10	19,43	215	103
7	6G	2,0	2,7	10,0	20	0,662	0,05	25,37	248	109
8	6G	2,0	2,7	10,0	25	0,463	0,07	24,6	230	108
9	13G	2,0	2,0	10,0	10	0,27	5,77	8,45	234	91
10	30G	2,0	2,7	10,0	10	0,19	4,04	8,51	245	114
11	45G	2,0	2,7	10,0	10	0,19	5,83	8,89	237	111
12	90G	2,0	2,7	10,0	10	0,208	0,08	18,18	218	304
13	90G	2,0	2,7	10,0	15	0,241	0,09	17,83	234	275
14	90G	2,0	2,7	10,0	20	0,197	0,10	18,71	221	216
15	90G	2,0	2,7	10,0	25	0,246	0,16	16,62	232	115

Eksempel 23

Til 153,4 kg vannfritt heptan omrørt ved omgivelsestrykk og en nitrogenatmosfære, tilsettes det 28,1 kg fast bærer 12A. Til oppslemmingen tilsettes det så 42,0 kg av en 14,7 vekt% løsning av BEM i heptan. Oppslemmingen omrøres i 3 timer, fulgt av tilsetning av 3,96 kg vannfritt hydrogenklorid. Heptanet fjernes så under dannelse av et frittflytende pulver med en magnesiumkonsentrasjon på 1,64 mmol/g bærer og et molforhold Cl:Mg på 1,96. 64,5 kg av denne bærer settes til 726 kg isopentan, omrørt under omgivelsestrykk og en nitrogenatmosfære. Denne blanding omrøres i 30 minutter, fulgt av tilsetning av 2,58 kg rent titan-tetraklorid ved hjelp av en trykksatt tilsetningssylinder av rustfritt stål. Den resulterende oppslemming omrøres i ytterligere 7 timer, fulgt av tilsetning av 136 kg 12,1 vekt% løsning av DEAC i heksan for å gi en katalysator med et forhold Mg:Ti:Al på 2,0:0,25:2,5. Etter omrøring i ytterligere 9 timer, blandes oppslemmingen med 8 molare ekvivalenter TiBAI-kokatalysator med hensyn til titan-komponenten. Den resulterende oppslemming pumpes direkte til en kontinuerlig prosessreaktor, hvor polymerisasjonen av etylen finner sted ved en temperatur på 85°C og et trykk på 1205 kPa. Titanets effektivitet er $0,6 \times 10^6$ g polymer pr. gram Ti.

Eksempler 24-27

I eksempler 24-27 oppslemmes 11 g fast bærer 6A i 531 ml Isopar E. BEM (22,3 ml 0,982 M i heptan, 21,92 mmol) settes til den omrørte suspensjon, og oppslemmingen omrøres i to timer. Vannfritt HCl bobles så gjennom suspensjonen inntil en alikvot av oppslemmingen, hydrolysert i vann, har en nøytral pH-verdi. Oppslemmingen renses deretter med nitrogen i 10 minutter for å fjerne eventuelt overskudds-HCl. Til 50,5 ml av denne oppslemming blir det tilsatt 6,6 ml av en løsning fremstilt ved blanding av 5,5 ml av en ekvimolar blanding av titan-tetraklorid og vanadium-oksytriklorid og 94,5 ml Isopar E. Oppslemmingen omrøres i 12 timer, fulgt av tilsetning av hhv. 2,0, 3,3, 4,7 og 6,0 ml av 1,50 M løsning DEAC i heptan, fulgt av ytterligere omrøring i 96 timer. Molforholdet Mg/Ti/V/Al er 2/1,8/1,8/3 (eks. 24); 2/1,8/1,8/5 (eks. 25); 2/1,8/1,8/7 (eks. 26) og 2(1,8/1,8/9 (eks. 27), og DEAC-innholdet er hhv. 3, 5, 7 og 9 mmol/gram SiO₂. Før polymerisasjon tilsettes trietylaluminium (TEA) kokatalysator (0,15 M er Isopar E) for å gi et molforhold TEA/Ti på 9:1.

En reaktor på 3,79 liter fylles med 2 liter Isopar E og en mengde 1-okten som er slik at den gir en molkonsentrasjon i reaktoren på 0,99 M. Reaktoren oppvarmes til 185°C og 14 kPa hydrogen settes til reaktoren, fulgt av etylen tilstrekkelig til å gi et totalt trykk på 3100 kPa. Deretter injiseres 6 μmol Ti-ekvivalenter av katalysatoren, fremstilt som beskrevet i det foregående, inn i reaktoren. Reaktortemperaturen og -trykket holdes konstant ved kontinuerlig tilførsel av etylen under polymerisasjonen, og avkjøling av reaktoren etter behov. Etter 10 minutter avstenges etylenet, og den varme løsning overføres til en nitrogenrenset harpikskjele. Etter tørking blir prøvene veiet for å bestemme katalysator-effektiviteten, fulgt av smelteflyt-resultatene. Resultatene er angitt i tabell 8.

Tabell 8

Eks.	Forhold DEAC/Ti	E_{Ti}	I_2 (g/10m)	Forhold I_{10}/I_2
24	3,0	0,24	7,59	7,01
25	5,0	0,53	6,13	6,82
26	7,0	0,47	5,66	6,73
27	9,0	0,47	-	-

Eksempler 29-32

Eksempel 26 gjentas, men denne gang varieres molforholdet TEA/Ti. Resultatene er angitt i tabell 9.

Tabell 9

Eks.	Forhold TEA/Ti	E_{Ti}	I_2 (g/10 m)	Forhold I_{10}/I_2
28	2,5	0,40	4,32	6,73
29	5,0	0,59	6,59	6,70
30	9,2	0,47	5,66	6,73
31	12,9	0,51	6,33	6,74

Eksempel 33

Andelen av tomme rom for tre forskjellige granulerte faste bærere og tre forskjellige agglomererte faste bærere bestemmes i henhold til prosedyren beskrevet i det foregående. Resultantene er oppsummert i tabell 10.

5

Tabell 10

Bærer	Andel av tomme rom (%)
6G	Ingen tomme rom
45G	Ingen tomme rom
70G	Ingen tomme rom
6A	13,48
45A	15,51
70A	20,32

Eksempel 34

15 g fast bærer 70A oppslemmes i 333 ml vannfritt heksan. BEM (30 mmol) settes til den omrørte suspensjon, som omrøres ytterligere i to timer.

- 10 Vannfritt HCl bobles så gjennom suspensjonen inntil en aliquot av oppslemmingen, hydrolysert i vann, ga en nøytral pH-verdi. Oppslemmingen renses så med nitrogen i 10 minutter for å fjerne eventuelt overskudds-HCl. Til 132 ml av denne oppslemming tilsettes 1,15 g av en 10 vekt% løsning av titan-tetraklorid i heksan. Oppslemmingen omrøres så i 12 timer, fulgt av tilsetning av 4 ml 1,50 M
- 15 DEAC i heptan. Blandingen ble deretter omrørt i 24 timer før fjerning av heksanet ved hjelp av vakuum i 12 timer ved 30°C.

- I et forsøk med gassfase-polymerisasjon ble en 5-liters autoklav-reaktor fylt med 1450 g vannfritt natriumklorid (A.C.S.-kvalitet, Fisher Scientific), som først var blitt tørket under nitrogen ved 250°C i 4 timer. Damprommet ble så
- 20 sveipet over med nitrogen før tilsetning av 3 ml av en 1,0 M løsning av trietylaluminium i heksan. Reaktoren ble så oppvarmet til 80°C og holdt i 1 time. Reaktoren ble så utluftet og 0,25 g av den faste katalysator, fulgt av 4 ml 1,0 M løsning av trietylaluminium i heksan, tilsatt under en nitrogenpute. På dette punkt ble reaktoren utluftet på nytt og tilstrekkelig propylen tilsatt til å gi et totalt trykk på
- 25 620 kPa. Propylen ble tilført kontinuerlig til reaktoren ved hjelp av en regulerings-

anordning for tilførsel etter behov på rørledningen. Etter en driftstid på 1 time og 40 minutter var propylenet presset inn (blocked in) og reaktoren ble avkjølt og luftet. Reaktorinnholdene ble så vasket av med tilstrekkelig vann til å løse opp alt salt. Det som var igjen var da polymerproduktet, som ble tørket under vakuum
5 ved romtemperatur for å gi 44,7 g polypropylen.

P a t e n t k r a v :

1. Katalysatorkomponent på bærer,
10 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter (A) en fast, partikkelformig bærer med (i) et spesifikt overflateareale på fra 100 til 1000 m²/g, (ii) et overflatehydroksylinnhold på ikke mer enn 5 mmol hydroksylgrupper pr. gram fast bærer, (iii) et porevolum på fra 0,3 til 3,0 cm³/g, (iv) en midlere partikkelstørrelse på 1 til 200 µm, og (v) en hoveddel av partiklene i den faste, partikkelformige bærer i
15 form av et agglomerat av subpartikler, (B) et magnesiumhalogenid, oppnådd ved fremgangsmåten som i hovedsak består av impregnering av den faste, partikkelformige bærer (A) med en løsning av en magnesiumforbindelse (B') som kan omvandles til magnesiumhalogenid (B) ved halogenering, fulgt av halogenering av magnesiumforbindelsen (B') til magnesiumhalogenid (B) med et
20 halogeneringsmiddel (C) valgt fra gruppen som består av hydrogenhalogenider, og eventuelt utvinning av katalysatorkomponenten på bærer.

2. Katalysatorkomponent ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter (D) en overgangsmetall-
25 forbindelse med metall fra gruppe 4 eller 5.

3. Katalysatorkomponent ifølge krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter (E) en metallorganisk forbindelse med metall fra gruppe 2 eller 13.

30

4. Katalysatorkomponent ifølge krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter en elektron-donor (F).

5. Katalysatorkomponent på bærer ifølge krav 3, karakterisert ved at den er oppnådd ved impregnering av den faste, partikkelformige bærer (A) med en løsning av magnesiumhalogenidet (B) eller med en løsning av en magnesiumforbindelse (B) som kan omvandles til magnesiumhalogenid ved halogenering, halogenering - dersom det anvendes en magnesiumforbindelse (B') - av magnesiumforbindelsen (B') til magnesiumhalogenid med et halogeneringsmiddel (C) valgt fra gruppen som består av hydrogenhalogenider; eventuelt utvinning av katalysatorkomponenten på bærer; forening av gruppe 4- eller 5-overgangsmetallforbindelsen (D) med katalysatorkomponenten på bærer; forening av det således oppnådde produkt med den gruppe 2- eller 13-metallorganiske forbindelse (E), og eventuelt utvinning av katalysatorkomponenten på bærer.
6. Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysatorkomponent på bærer, karakterisert ved at den omfatter trinnene
- impregnering av en fast, partikkelformig bærer (A) med (i) et spesifikt overflateareale på fra 100 til 1000 m²/g, (ii) et overflate-hydroksylinnhold på ikke mer enn 5 mmol hydroksylgrupper pr. gram fast bærer, (iii) et porevolum på fra 0,3 til 3,0 cm³/g, (iv) en midlere partikkelstørrelse på 1 til 200 µm, og (v) størstedelen av partiklene i den faste, partikkelformige bærer i form av et agglomerat av subpartikler med en løsning av en magnesiumforbindelse (B') som kan omvandles til magnesiumhalogenid (B) ved halogenering;
 - halogenering av magnesiumforbindelsen (B') til magnesiumhalogenid med et halogeneringsmiddel (C) valgt fra gruppen som består av hydrogenhalogenider, og
 - eventuelt utvinning av katalysatorkomponenten på bærer.
7. Fremgangsmåte for polymerisasjon av olefiner, karakterisert ved at den omfatter at ett eller flere olefiner under olefin-polymerisasjonsbetingelser bringes i kontakt med en olefin-polymerisasjonskatalysatorblanding, omfattende
- en katalysatorkomponent på bærer, og i hovedsak bestående av (A) en

- fast, partikkelformig bærer med (i) et spesifikt overflateareale på fra 100 til 1000 m²/g, (ii) et overflate-hydroksylinnhold på ikke mer enn 5 mmol hydroksylgrupper pr. gram fast bærer, (iii) et porevolum på fra 0,3 til 3,0 cm³/g, (iv) en midlere partikkelstørrelse på 1 til 200 µm, og (v) en hoveddel av partiklene i den faste, partikkelformige bærer i form av et agglomerat av subpartikler, (B) et magnesiumhalogenid, oppnådd ved fremgangsmåten som i hovedsak består av impregnering av den faste, partikkelformige bærer (A) med en løsning av en magnesiumforbindelse (B'), fulgt av halogenering av med hydrogenhalogenid som halogeneringsmiddel (C) for å omvandle magnesiumforbindelsen (B') til magnesiumhalogenid (B), (D) en gruppe 4- eller 5-overgangsmetallforbindelse, (E) en gruppe 2- eller 13-metallorganisk forbindelse, og eventuelt en elektron-donor (F), og
- en kokatalysator valgt fra gruppen som består av alumoksaner og forbindelser tilsvarende formelen Rⁿ_zGXⁿ_{3-z}, hvor G er aluminium eller bor, Rⁿ på uavhengig måte i hvert tilfelle er hydrokarbyl, Xⁿ på uavhengig måte i hvert tilfelle er halogenid eller hydrokarbyloksyd, og z er et tall fra 1 til 3.

8. Katalysatorkomponent eller fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
- karakterisert ved at
- den faste, partikkelformige bærer (A) er silisiumdioksyd;
 - i komponent (A)(v) er minst 70 vekt% av den faste, partikkelformige bærer i form av et agglomerat av subpartikler;
 - den faste, partikkelformige bærer (A) har (i) et spesifikt overflateareale på fra 200 til 600 m²/g, (ii) et overflate-hydroksylinnhold på fra 0 til ikke mer enn 5 mmol hydroksylgrupper pr. gram fast bærer, (iii) et porevolum på fra 0,5 til 2,5 cm³/g, og (iv) en midlere partikkelstørrelse på 3 til 150 µm,
 - den faste, partikkelformige bærer (A) velges fra silisiumdioksyd, aluminiumoksyd og blandede oksyder av silisiumdioksyd og ett eller flere gruppe 2- eller 13-metalloksyder;
 - forholdet mellom magnesiumhalogenid (B) og fast, partikkelformig bærer (A) er fra 0,5 til 5,0 mmol (B) pr. gram av (A);

- magnesiumforbindelsen (B') er en hydrokarbonløselig magnesiumforbindelse med formelen $R_{2-n}MgX_n \cdot xMR'_y$, hvor R på uafhængig måde i hvert tilfælde er en hydrokarbylgruppe med fra 1 til 20 karbonatomer, X på uafhængig måde i hvert tilfælde halogen eller hydrokarbyloksy med fra 1 til 20 karbonatomer i hydrokarbyldelen derav, n er fra 0 til 2, under den forudsætning at dersom X er halogen, så er n maksimalt 1, M er aluminium, sink eller bor, R' er på uafhængig måde i hvert tilfælde hydrogen, hydrokarbyl eller hydrokarbyloksy med fra 1 til 20 karbonatomer i hydrokarbyldelen derav, y har en verdi tilsvarende valensen til M, og x har en verdi fra 0 til 10,
 - (C) er hydrogenklorid anvendt i en mængde som er tilstrækkelig til at omvandle i hovedsak alle (B') til magnesiumdihalogenid;
 - (D) er et halogenid, hydrokarbyloksyd eller et blandet halogenid/hydrokarbyloksyd af titan, zirkonium, hafnium eller vanadium;
 - det anvendes fra 1 til ca. 40 mol magnesiumhalogenid (B) pr. mol af gruppe 4- eller 5-overgangsmetallforbindelsen (D), og
 - (E) er et alkylaluminiumhalogenid som anvendes i en mængde på fra 0,1 til 100 mol (E) pr. mol (D).
9. Katalysatorkomponent eller fremgangsmåde ifølge krav 8, karakteriseret ved at (D) er titantetraklorid eller zirkoniumtetraklorid eller en blanding af disse.