



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 75848
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patenti myöntetty
Patent beviljat 00 00 1000

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 F 10/06, 4/64, 4/02

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

| | |
|---|----------|
| (21) Patentihakemus - Patentansökning | 832321 |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag | 23.06.83 |
| (23) Alkuperäpäivä - Giltighetsdag | 23.06.83 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig | 25.12.83 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 29.04.88 |
| (86) Kv. hakemus - Int. ansökan | |
| (32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet | 24.06.82 |
| Ranska-Frankrike(FR) 8211056 | |
| Toteennäytetty-Styrkt | |

(71) BP Chimie Societe Anonyme, Tour Neptune, La Defense 1, 20, place de Seine, Courbevoie, Ranska-Frankrike(FR)

(72) Jean Claude Bailly, Martigues, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Katalyysaattori propyleenin polymeroimiseksi ja kopolymeroimiseksi ja menetelmiä, joissa näitä katalyysaattoreita käytetään - Katalysator för polymerisering och kopolymerisering av propylen samt förfaranden i vilka dessa katalysatorer användes

(57) Tiivistelmä

Tämä keksintö koskee katalyysaattoreita, joita voidaan käyttää propyleenin polymerointiin tai propyleenin kopolymerointiin muiden alfaolefiinien kanssa. Katalyysaattorit käsittävät kantajan, joka sisältää olennaisesti magnesiumkloridia ja mahdollisesti alumiinikloridia, ja esiintyvät sferoidisina hiukkasina, joiden painomääräinen keskilämpimitta on 10-100 mikronia ja hiukkaskoon jakauma sellainen, että painomääräisen keskilämpimittan, D_m , suhde lukumääräiseen keskilämpimittaan, D_n , on pienempi tai yhtä kuin 3, joka kantaja on käsitelty jollakin elektroneja luovuttavalla yhdisteellä, joka on valittu aromaattisten eettereiden ja jonkin aromaattisen hapon estereiden joukosta ja joka titaanitetrakloridilla imeytettynä sisältää 0,5-3 % titaaniatomeja yhtä magnesium-atomia kohti. Keksintö koskee myös menetelmiä, joissa näitä katalyysaattoreita käytetään.

(57) Sammandrag

Föreliggande uppfinning hänför sig till katalysatorer, vilka kan användas för polymerisering av propylen eller kopolymerisering av propylen med andra alfaolefiner. Katalysatorerna omfattar en bärare, som innehåller väsentligen magnesiumklorid och eventuellt aluminiumklorid och föreligger i form av sferoida partiklar med en viktbaserad genomsnittsdiameter av 10-100 mikron och en sådan partikelstorleksfördelning, att förhållandet mellan den viktbaserade genomsnittsdiametern, D_m , och den antalsbaserade genomsnittsdiametern, D_n , är mindre än eller lika med 3, vilken bärare är behandlad med en elektronavgivande förening, som är vald bland aromatiska etrar och estrar av en aromatisk syra och som, impregnerad med titantetraklorid, innehåller 0,5-3 % titanatomer per magnesiumatom. Uppfinningen hänför sig även till förfaranden, vid vilka dessa katalysatorer användes.

jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IV, V ja VI kuuluvan metallin yhdiste, erityisesti jokin titaaniyhdiste, joka on tunnettu katalyyttisistä ominaisuuksistaan alfaolefiinien polymeroinnissa ja kopolymeroinnissa.

Katalysaattorin kantaja muodostuu olennaisesti magnesiumkloridiperustaisista hiukkasista, joilla on seuraavat ominaisuudet:

- hiukkaset ovat muodoltaan sferoidisia, minkä määrittää se seikka, että jos D ja d ovat vastaavasti näiden hiukkasten pitkä ja lyhyt akseli, $D/d \leq 1,3$;
- hiukkasten painokeskimääräinen läpimitta on noin 10-100 mikronia;
- näiden hiukkasten hiukkaskoon jakauma on sellainen, että painokeskimääräisen läpimitan D_m suhde lukukeskimääräiseen läpimitaan D_n on pienempi kuin 3 tai 3, erityisesti 1,1-2,5; tarkemmin sanottuna näiden hiukkasten hiukkaskoon jakauma on hyvin kapea ja sellainen, että suhde D_m/D_n on 1,1-1,5; lisäksi havaitaan läpimitaltaan suurempien kuin $2 \times D_m$ tai pienempien kuin $0,2 \times D_m$ puuttuminen lähes kokonaan; hiukkaskoon jakauma saattaa lisäksi olla sellainen, että yli 90 paino-% saman erän hiukkasista sisältyy haarukkaan $D_m \pm 10$ %;
- hiukkasten pinta voi olla hieman kuhmuinen, vadelman pinnan tapainen, mutta mieluiten niiden pinta on erittäin sileä;
- hiukkasten ominaispinta-ala on 20-60 m^2/g (BET);
- hiukkasten tiheys on suunnilleen 1,2-2,1;
- hiukkaset muodostuvat olennaisesti magnesiumkloridista ja mahdollisesti alumiinikloridista; atomisuhde $Cl/(Mg + 3/2 Al)$ on olennaisesti 2; lisäksi hiukkaset eivät sisällä aineita, joissa on Mg-C-sidoksia, mutta ne sisältävät pienen määrän jotakin elektroneja luovuttavaa yhdistettä.

Näin määritellyt kantajat voidaan valmistaa erityisesti antamalla jonkin magnesium-orgaanisen yhdisteen reagoida jonkin orgaanisen klooriyhdisteen kanssa jonkin elektroneja luovuttavan yhdisteen läsnäollessa. Magnesium-orgaaniseksi yhdisteeksi voidaan valita joko jokin kaavan R_1MgR_2 mukainen yhdiste tai

jokin kaavan R_1MgR_2 , $xAl(R_3)_3$ mukainen additiokompleksiyhdiste, joissa kaavoissa R_1 , R_2 ja R_3 ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyliradikaaleja, joissa on 2-12 hiiliatomia ja x on 0,001-10, ja mieluiten 0,01-2. Orgaaniseksi klooriyhdisteeksi valitaan jokin kaavan R_4Cl mukainen alkyylikloridi, jossa kaavassa R_4 on jokin sekundäärinen tai mieluiten tertiäärinen alkyyliradikaali, jossa on 3-12 hiiliatomia. Käytetty elektroneja luovuttava yhdiste on jokin orgaaninen yhdiste, jossa on ainakin yksi happi-, rikki-, typpi- ja/tai fosforiatomi. Se voidaan valita erittäin monenlaisten aineiden joukosta, kuten amiineista, amideista, fosfiineista, sulfoksidoista, sulfoneista tai eettereistä. Elektroneja luovuttavista yhdisteistä voidaan valita erityisesti jokin kaavan R_5OR_6 mukainen alifaattinen eetteri-oksidi, jossa kaavassa R_5 ja R_6 ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyliradikaaleja, joissa on 1-12 hiiliatomia.

Lisäksi edellä määriteltujen kantajien valmistukseen käytettäviä eri reagoivia aineita tulee käyttää seuraavissa olosuhteissa:

- moolisuhde R_4Cl/R_1MgR_2 on 1,5-2,5 ja mieluiten 1,95-2,2;
- moolisuhde R_4Cl/R_1MgR_2 , $xAl(R_3)_3$ on 1,5 $(1 + 3/2 x) - 2,5$ $(1 + 3/2 x)$ ja mieluiten 1,95 $(1 + 3/2 x) - 2,2$ $(1 + 3/2 x)$;
- elektroneja luovuttavan yhdisteen ja magnesium-orgaanisen yhdisteen (R_1MgR_2 tai R_1MgR_2 , $xAl^-(R_3)_3$) moolisuhde on 0,01-2 ja mieluiten 0,01-1;
- magnesium-orgaanisen yhdisteen ja orgaanisen klooriyhdisteen reaktio suoritetaan sekoittaen jossakin nestemäisessä hiilivedyissä, lämpötilassa, joka on 5-80°C ja mieluiten 35-80°C.

Katalysaattorien valmistus edellä määritellyistä kantajista lähtien käsittää kaksi vaihetta, nimittäin:

- a) mainitun kantajan käsittelyn jollakin jonkin aromaattisen hapon esterin tyyppisellä tai aromaattisen eetterin tyyppisellä elektroneja luovuttavalla yhdisteellä;
- b) näin käsitellyn kantajan imeyttämisen titaanitetrakloridilla.

Ensimmäisessä vaiheessa elektroneja luovuttavaa yhdistettä käytetään 0,06-0,2 moolia kantajan yhtä MgCl-moolia kohti ja käytetty lämpötila on noin 20-50°C.

Toisessa vaiheessa kantaja imeytetään titaanitetrakloridilla, jota voidaan käyttää puhtaana tai johonkin nestemäiseen hiilivetyyn liuotettuna; TiCl₄-määrien tulee olla riittävät, jotta kantajaan kiinnittyy 0,5-3 % titaaniatomeja jokaista kantajassa läsnäolevaa magnesiumiatomia kohti; imeytyslämpötila on noin 80-100°C. Saatu katalysaattori pestään sitten useita kertoja jollakin nestemäisellä hiilivedyllä.

Tämän keksinnön mukaiset katalysaattorit muodostuvat hiukkasis- ta, joiden fysikaaliset ominaisuudet, kuten sferoidinen muoto, pinnan ulkonäkö, painomääräinen keskiläpimitta ja D_m/D_n-suhteella määritetty hiukkaskoon jakauma ovat olennaisesti samat kuin magnesiumkloridikantajahiukkasten, joista lähtien ne ovat muodos- tuneet.

Erään tunnetun menetelmän mukaan näitä katalysaattoreita käytetään alfaolefiinien polymeroinnissa yhdessä sivukatalysaatto- rin kanssa. Tätä katalysaattorin ja kokatalysaattorin yhdis- telmää nimitetään "katalyyttikompleksiksi".

Kokatalysaattori on tavallisesti jokin kaavan Al(R₇)₃ mukai- nen alumiini-orgaaninen yhdiste, jossa kaavassa R₇ on alkyyli- radikaali, jossa on 2-12 hiiliatomia; sitä käytetään mieluiten kompleksiyhdisteenä jonkin elektroneja luovuttavan yhdisteen kuten esimerkiksi aromaattisen hapon esterin tyyppisen yhdisteen kanssa. Tämän elektroneja luovuttavan yhdisteen ja alumiini- orgaanisen yhdisteen välinen moolisuhde on 0,1-0,5 ja mieluiten noin 0,3. Riittämätön määrä tätä elektroneja luovuttavaa yhdis- tettä vähentää "katalyyttikompleksin" stereospesifisyyttä ja liian suuri määrä tätä elektroneja luovuttavaa yhdistettä heiken- tää "katalyyttikompleksin" aktiivisuutta.

Alumiiniorgaanisen yhdisteen moolimäärät suhteessa käytettyyn titaaniyhdisteeseen voivat vaihdella varsin laajoissa rajoissa: esimerkiksi atomisuhde Al/Ti voi vaihdella 1-200.

"Katalyyttikompleksi" voidaan valmistaa yksinkertaisesti sekoittamalla katalysaattori ja kokatalysaattori keskenään. Sitä voidaan käyttää polymeroinnissa suspensiona jossakin nestemäisessä hiilivedyissä tai nestemäisessä monomeerissä; mahdollista on kuitenkin, erityisesti jos mainittua "katalyyttikompleksia" halutaan käyttää kuivapolymeroinnissa tai -kopolymeroinnissa, suorittaa mainitun "katalyyttikompleksin" päällystämisen esipolymeroinnilla. Tämä esipolymerointi tulee suorittaa suspensiona jossakin nestemäisessä hiilivetyväliaineessa, kunnes saatu tuote sisältää 0,1-10 g polymeeriä tai kopolymeriä titaanin gramma-milliatomia kohti; sitä voidaan sitten jatkaa joko suspensiona nestemäisessä hiilivetyväliaineessa tai kuivana siihen saakka, kunnes saatu esipolymeeri sisältää noin 10-500 g polymeeriä tai kopolymeriä titaanin gramma-milliatomia kohti.

On tärkeätä huomata, että käytettäessä edellä määritellyjä kantajia ja katalysaattoreita jokaisen hiukkasen kehittyminen esipolymeroinnin aikana ja sitten polymeroinnin tai kopolymeroinnin aikana on täysin säännönmukaista, jolloin saadaan polymeeri- tai kopolymerijauheita, joiden mitat ovat homoteettiset katalysaattorin ja kantajan hiukkasten kanssa.

Menetelmä magnesiumkloridikantaja- tai katalysaattorihukkasten painokeskimääräisen läpimitan (D_m) ja lukukeskimääräisen läpimitan (D_n) määrittämiseksi.

Keksinnön mukaan magnesiumkloridikantaja- ja katalysaattorihukkasten painokeskimääräiset läpimitat (D_m) ja lukukeskimääräiset läpimitat (D_n) määritetään mikroskooppisin tutkimuksin OPTOMAX-kuva-analysaattorin (Micro Measurements Ltd. - Iso-Britannia) avulla. Mittauksen periaatteena on, että tutkimalla optisella mikroskoopilla hiukkaskantaa saadaan absoluuttisten

esiintymistaajuuksien taulukko, josta sitten saadaan kuhunkin luokkaan (i), joka on tunnettu keskiläpimitasta (d_i), joka sisältyy mainitun luokan rajoihin, kuuluvien hiukkasten lukumäärä (n_i). Ranskalaisen normin NF X 11-630 kesäkuulta 1981 mukaan D_m ja D_n saadaan kaavoilla:

$$\text{- painokeskimääräinen läpimitta : } D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

$$\text{- lukukeskimääräinen läpimitta : } D_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

Suhde D_m/D_n kuvaa hiukkaskoon jakautumista; sitä nimitetään joskus "hiukkaskoon jakauman leveydeksi".

OPTOMAX-kuva-analysaattorilla suoritettu mittaus tehdään käänteismikroskoopilla, jolla voidaan tutkia magnesiumkloridi- ja katalysaattorihiukkassuspensioita 16-200-kertaisina suurennoksina. Televisiokamera tallentaa käänteismikroskoopin antamat kuvat ja siirtää ne tietokoneeseen, joka analysoi kuvat rivi riviltä ja piste pisteeltä kullakin rivillä hiukkasten kokojen tai läpimittojen määrittämiseksi ja sitten niiden luokittamiseksi.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä:

Esimerkki 1

1.1. Kantajan valmistus

Lasiseen 1 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu sekoituslaitteistolla, joka sekoittaa 750 kierrosta minuutissa, pannaan huoneen lämpötilassa ja typpi-ilmakehässä 550 ml n-heksaaniin liuotettua magnesiumdibutyyliä, liuoksen sisältäessä 500 gramma-milliatomia magnesiumia ja 51 ml di-isoamyylieetteriä (250 millimoolia).

Reaktori kuumennetaan sitten 50°C:een ja siihen kaadetaan pisaroittain 2 tunnin kuluessa 115 ml (1050 millimoolia)

tertiääristä butyylikloridia. Kun tämä lisäys on suoritettu, suspensio pidetään 50°C:ssa 2 tunnin ajan ja sitten saatu saoste pestään tässä samassa lämpötilassa n-heksaanilla.

Näin valmistettu kantaja sisältää magnesiumin gramma-atomia kohti: 2,0 gramma-atomia klooria ja 0,011 moolia di-isoamyylieetteriä.

Mikroskoopilla tutkittaessa havaitaan, että kantaja on muodoltaan sferoidisina hiukkasina (hiukkasten pitkän ja lyhyen akselin suhde D/d on keskimäärin 1,2), joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 1,2$ ja $D_m = 38 \mu\text{m}$; lisäksi havaitaan, että yli 90 paino-%:lla hiukkasista keskimääräinen läpimitta on 34-42 μm ; näiden hiukkasten pinta on sileä, ominaispinta-ala 42 m^2/g (BET) ja tiheys 1,3.

1.2. Katalysaattorin valmistus

Lasiseen 1 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu sekoitusjärjestelmällä, joka sekoittaa 250 kierrosta minuutissa, pannaan typpi-ilmakehässä 500 ml esimerkissä 1.1 valmistettua n-heksaaniin suspendoitua kantajaa, tämän suspension sisältäessä 0,2 gramma-atomia magnesiumia. Dekantoinnin jälkeen erotetaan pinnalla oleva hiilivetyfaasi. Reaktori kuumennetaan sitten 50°C:een ja siihen lisätään 2 ml etyylibentsoaattia (14 millimoolia). Suspensio pidetään yllä sekoittaen 2 tunnin ajan, sitten siihen lisätään 2 moolia (200 ml) puhdasta titaanitetrakloridia. Lämpötila nostetaan 80°C:een ja tätä lämpötilaa pidetään yllä 2 tunnin ajan. Saatu kiinteä tuote pestään sitten n-heksaanilla 50°C:ssa, jolloin saadaan käyttövalmis katalysaattori, joka on n-heksaaniin suspendoituna.

Katalysaattorin analyysi osoittaa, että se sisältää magnesiumin gramma-atomia kohti: 2,05 gramma-atomia klooria, 0,014 gramma-atomia titaania ja 0,016 moolia etyylibentsoaattia ja että se ei sisällä jätteitä di-isoamyylieetteristä.

Näin saatu katalysaattori on väriltään harmahtavan keltaista jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 1,2$ ja $D_m = 38 \mu\text{m}$; lisäksi todetaan, että yli 90 paino-%:lla hiukkasista keskiläpimitta on välillä $D_m \pm 10 \%$; näiden hiukkasten pinta on yhtä sileä kuin alkuperäisen kantajan.

Esimerkki 2

2.1. Kantajan valmistus

Kantaja valmistetaan samalla tavoin kuin esimerkissä 1 paitsi että di-isoamyylietteriä käytetään 56 ml (275 millimoolia) 51 ml:n (250 millimoolin) asemesta, ja tertbutyylikloridia käytetään 120 ml (1100 millimoolia) 115 ml:n (1050 millimoolin) asemesta, toisin sanoen käytetään 0,55 moolia di-isoamyylietteriä ja 2,2 moolia tertbutyylikloridia magnesiumdibutyylimoolia kohti.

Näin saatu kantaja sisältää magnesiumin gramma-atomia kohti: 2,0 gramma-atomia klooria ja 0,015 moolia di-isoamyylietteriä.

Mikroskooppitutkimuksessa havaitaan, että kantaja on sferoidisina hiukkasina, sen hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 1,3$ ja $D_m = 40 \mu\text{m}$; lisäksi todetaan, että 90 paino-%:lla hiukkasista keskiläpimitta on 36-44 μm ; hiukkasten pinta on sileä.

2.2. Katalysaattorin valmistus

Lasiseen 1 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu 250 kierrosta minuutissa sekoittavalla sekoitusjärjestelmällä, pannaan typpi-ilmakehässä 500 ml n-heksaaniin suspendoitua esimerkissä 2 valmistettua kantajaa, suspension sisältäessä 200 gramma-milliatomia magnesiumia. Dekantoinnin jälkeen erotetaan pinnalla oleva hiilivetyfaasi. Reaktori kuumennetaan sitten 50°C :een ja siihen lisätään 3 ml etyylibentsoaattia (21 millimoolia). Suspensio pidetään yllä sekoittaen 1 tunnin ajan, sitten lämpötila nostetaan 80°C :een n-heksaanin poistamiseksi

typpivirtauksen avulla. Sitten reaktoriin pannaan 3 moolia puhdasta TiCl_4 (330 ml) ja seos pidetään sekoittaen 2 tunnin ajan 80°C :ssa. Saatua katalysaattori pestään n-heksaanilla 50°C :ssa, jolloin saadaan käyttövalmis n-heksaaniin suspendoitu katalysaattori.

Katalysaattorin analyysi osoittaa, että se sisältää magnesiumin gramma-atomia kohti: 2,05 gramma-atomia klooria, 0,030 moolia etyylibentsoaattia, 0,020 moolia titaania ja että se ei sisällä di-isoamyylieetterijäänteitä.

Näin määritetty katalysaattori on jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista ja jonka hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 1,3$ ja $D_m = 40 \mu\text{m}$; lisäksi havaitaan, että 90 paino-%:lla hiukkasista keskiläpimitta on 36-44 μm ; näiden hiukkasten pinta on yhtä sileä kuin alkuperäisen kantajan.

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä käytetään kantajana magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 1,1$, ja $D_m = 20 \mu\text{m}$; tässä jauheessa on yli 90 paino-% hiukkasia, joiden keskiläpimitta on 18-22 μm .

Katalysaattorin valmistus

Katalysaattori valmistetaan samalla tavoin kuin esimerkissä 1. Saadaan käyttövalmis kiinteä katalysaattori, joka on suspendoituna n-heksaaniin. Katalysaattorin kemiallinen analyysi osoittaa, että se sisältää magnesiumin gramma-atomia kohti: 2,00 gramma-atomia klooria, 0,014 gramma-atomia titaania, 0,016 moolia etyylibentsoaattia ja että se ei sisällä jäänteitä di-isoamyylieetteristä.

Tämä katalysaattori muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 1,1$ ja $D_m = 20 \mu\text{m}$; lisäksi havaitaan, että yli 90 paino-%:lla hiukkasista

keskiläpimitta on 18-22 μm ; näiden hiukkasten pinta on ulkonäöltään samanlainen kuin alkuperäisen kantajan.

Esimerkki 4

Kantajana käytetään magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että $D_m/D_n = 1,5$ ja $D_m = 30 \mu\text{m}$; sen tiheys on 1,9 ja ominaispinta-ala $46 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET); hiukkasten pinta on hyvin sileä.

Katalysaattorin valmistus

Katalysaattori valmistetaan samalla tavoin kuin esimerkissä 1. Saadaan kiinteä käyttövalmis katalysaattori, joka on suspendoituna n-heksaaniin. Tämän katalysaattorin kemiallinen analyysi osoittaa, että se sisältää magnesiumin gramma-atomia kohti 2,00 gramma-atomia klooria, 0,015 gramma-atomia titaania, 0,018 moolia etyylibentsoaattia ja että se ei sisällä jätteitä di-isoamyylieetteristä.

Tämä katalysaattori muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 1,5$ ja $D_m = 30 \mu\text{m}$; näiden hiukkasten pinta on yhtä sileä kuin alkuperäisen kantajan.

Esimerkki 5

Kantajana käytetään magnesiumkloridiperustaista jauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, niin että $D_m/D_n = 2,5$ ja $D_m = 25 \mu\text{m}$; tämä jauhe sisältää vähemmän kuin 0,05 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta on alle $7 \mu\text{m}$; sen tiheys on 1,8 ja ominaispinta-ala $44 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET); hiukkasten pinta on sileä.

Katalysaattorin valmistus

Katalysaattori valmistetaan samalla tavoin kuin esimerkissä 1. Saadaan kiinteä käyttövalmis katalysaattori, joka on suspendoituna n-heksaaniin. Tämän katalysaattorin kemiallinen analyysi osoittaa, että se sisältää magnesiumin gramma-atomia kohti

2,05 gramma-atomia klooria, 0,018 gramma-atomia titaania, 0,018 moolia etyylibentsoaattia ja että se ei sisällä jäänteitä di-isoamyylieetteristä.

Tämä katalysaattori muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on sellainen, että $D_m/D_n = 2,5$ ja $D_m = 35 \mu\text{m}$; näiden hiukkasten pinta on yhtä sileä kuin alkuperäisen kantajan.

Esimerkki 6

Polymerointi suspensiossa

Ruostumatonta terästä olevaan 5 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu 750 kierrosta minuutissa sekoittavalla sekoitusjärjestelmällä, pannaan typpi-ilmakehässä 2 litraa 50°C :een kuumennettua n-heksaania, 10 millimoolia tri-isobutyylialumiinia (TiBA), 3,7 millimoolia metyyliparatoluuaattia ja sellainen määrä esimerkissä 1 valmistettua katalysaattoria, joka vastaa 0,08 gramma-milliatomia titaania. Reaktori kuumennetaan 60°C :een ja siihen lisätään 40 ml:n tilavuusmäärä vetyä normaaliolosuhteissa mitattuna, sitten propyleeniä 300 g/h 2 tunnin ajan. Kun propyleeniä on lisätty tunnin ajan, reaktoriin lisätään 40 ml:n tilavuutta vastaava lisämäärä happea normaaliolosuhteissa mitattuna. Kun propyleeni on lisätty, polypropyleenisuspensio pidetään sekoittaen 60°C :ssa vielä puolen tunnin ajan. Sitten polymeroitumaton propyleeni kuivatislataan ja n-heksaani haihdutetaan polypropyleenisuspensiosta. Saadaan 480 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- titaanipitoisuus: 8 miljoonasosaa (vastaa 6 kg:n polymerointisaantoa/katalysaattorin gramma-milliatomia titaania),
- keskimääräinen kiintotiheys (MVA): $0,41 \text{ g/cm}^3$.
- kiehuvaan n-heptaaniin liukenemattoman polymeerin pitoisuus: 92 paino-%,
- sulaindeksi (IF_5) 5 kg:n painolla 190°C :ssa: 1,8 g/10 min,
- painokeskimääräinen läpimitta (D_m): $250 \mu\text{m}$,
- jauhe muodostuu muodoltaan sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea ja pinta sileä.

Esimerkki 7Polymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen samoin kuin esimerkissä 6 paitsi että käytetään esimerkissä 2 valmistettua katalysaattoria esimerkissä 1 valmistetun katalysaattorin asemesta. Saadaan 410 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet on selitetty taulukossa 1.

Esimerkki 8Polymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen samoin kuin esimerkissä 6 paitsi että käytetään esimerkissä 3 valmistettua katalysaattoria. Saadaan 395 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet on selitetty taulukossa 1.

Esimerkki 9Polymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen samoin kuin esimerkissä 6 paitsi että käytetään 5 millimoolia metyyliparatoluuaattia 3,7 millimoolin asemesta ja esimerkissä 1 valmistettua katalysaattoria sellainen määrä, joka vastaa 0,135 gramma-milliatomia titaania 0,08 gramma-milliatomin asemesta. Saadaan 430 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet on selitetty taulukossa 1.

Esimerkki 10Polymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen samalla tavoin kuin esimerkissä 6 paitsi että käytetään metyyliparatoluuaattia 2,5 millimoolia 3,7 millimoolin asemesta ja esimerkissä 1 valmistettua katalysaattoria määrä, joka vastaa 0,135 gramma-milliatomia titaania 0,08 gramma-milliatomin asemesta. Saadaan 600 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet on selitetty taulukossa 1.

Esimerkki 11Polymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen samalla tavoin kuin esimerkissä 6 paitsi että käytetään 10 millimoolia trietyylialumiinia (TEA) 10 milli-

moolin sijasta TiBA:a ja metyyliiparatoluaattia 3,3 millimoolia 37 millimoolin asemesta. Saadaan 500 g kuivaa polypropyleeni-jauhetta, jonka ominaisuudet on selitetty taulukossa 1.

Esimerkki 12

Polymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen kuten esimerkissä 6 paitsi että käytetään 10 millimoolia tri-n-oktyylialumiinia (TnOA) 10 millimoolin asemesta TiBA:a, metyyliiparatoluaattia 4 millimoolia 3,7 millimoolin asemesta ja esimerkissä 1 valmistettua katalysaattoria määrä, joka vastaa 0,1 gramma-milliatomia titaania 0,08 gramma-milliatomin asemesta. Saadaan 450 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet on merkitty taulukkoon 1.

Esimerkki 13

Jaksottainen kopolymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen kuten esimerkissä 6 paitsi että reaktoriin pannaan propyleeniä 300 g/h puolentoista tunnin ajan kahden tunnin sijasta ja että tämän ajan päätyttyä reaktorista poistetaan kaasua, kunnes sen paine on 0,1 MPa, ja että siihen lisätään etyleenin ja propyleenin seosta, joka sisältää 80 paino-% etyleeniä, 200 g/h puolen tunnin ajan. Tämän ajan päätyttyä kopolymeerisuspensio pidetään sekoittaen 60°C:ssa vielä puolen tunnin ajan. Saadaan 450 g kuivaa etyleenin ja propyleenin sekvenssikopolymeeriä, jossa on etyleenijohdannaisia 9 paino-% (mitattu infrapunaspektritutkimuksella) ja jonka muut ominaisuudet on merkitty taulukkoon 1.

Esimerkki 14

Tilastollinen kopolymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen kuten esimerkissä 6 paitsi että reaktoriin pannaan propyleenin ja etyleenin seosta, joka sisältää 5 paino-% etyleeniä pelkän propyleenin asemesta. Saadaan 400 g kuivaa propyleenin ja etyleenin tilastokopolymeeriä, jossa on etyleenijohdannaisia 5 paino-% (mitattu infrapunaspektritutkimuksella) ja jonka muut ominaisuudet on merkitty taulukkoon 1.

Esimerkki 15Polymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen kuten esimerkissä 6 paitsi että käytetään esimerkissä 4 valmistettua katalysaattoria. Saadaan 460 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet on merkitty taulukkoon 1.

Esimerkki 16Polymerointi suspensiossa

Menetellään tarkalleen kuten esimerkissä 6 paitsi että käytetään esimerkissä 5 valmistettua katalysaattoria. Saadaan 500 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet on merkitty taulukkoon 1.

Esimerkki 17Polymerointi nestemäisessä propyleenissä

Ruostumatonta terästä olevaan 5 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu 750 kierrosta minuutissa sekoittavalla sekoi--tusjärjestelmällä, pannaan typpi-ilmakehässä 10 millimoolia TiBA, 3,7 millimoolia metyyliiparatoluaattia ja esimerkissä 1 valmistettua katalysaattoria määrä, joka vastaa 0,1 gramma-milliatomia titaania.

Reaktori puhdistetaan kaasumaisella propyleenillä ja siihen pannaan 1,5 kg nestemäistä propyleeniä ja 200 ml:n tilavuutta vastaava määrä vetyä normaaliolosuhteissa. Reaktori kuumennetaan sitten 60°C:een ja polymerointireaktio kestää 1,5 tuntia. Tämän ajan päätyttyä polymeroitumaton propyleeni poistetaan ja höyrytislauksen jälkeen otetaan talteen 600 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- titaanipitoisuus: 8 miljoonasosaa,
- keskimääräinen kiintotiheys (MVA): 0,49 g/cm³,
- kiehuvaan n-heptaaniin liukenemattoman polymeerin pitoisuus: 92 paino-%,
- sulaindeksi (IF₅) 5 kg:n painolla 190°C:ssa: 2,3 g/10 min,
- painokeskimääräinen läpimitta (Dm): 250 μm,

- jauhe muodostuu muodoltaan sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea ja pinta sileä.

Esimerkki 18

Polymerointi nestemäisessä propyleenissä

Menetellään tarkalleen kuten esimerkissä 17 paitsi että reaktoriin pannaan esimerkissä 2 valmistettua katalysaattoria määrä, joka vastaa 0,08 gramma-milliatomia titaania, sen sijaan että siihen pantaisiin esimerkissä 1 valmistettua katalysaattoria määrä, joka vastaa 0,1 gramma-milliatomia titaania, ja 400 ml:n tilavuutta vastaava määrä happea normaaliolosuhteissa mitattuna 200 ml:n asemesta ja että propyleenin polymeroitumisreaktio kestää kaksi tuntia puolentoista tunnin asemesta. Saadaan 650 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- titaanipitoisuus: 6 miljoonasosaa,
- keskimääräinen kiintotiheys (MVA): $0,48 \text{ g/cm}^3$,
- kiehuvaan n-heptaaniin liukenemattoman polymeerin pitoisuus: 91 paino-%,
- sulaindeksi (IF_5) 5 kg:n painolla 190°C :ssa: 3,9 g/10 min,
- painokeskimääräinen läpimitta (Dm): $280 \text{ } \mu\text{m}$,
- jauhe muodostuu muodoltaan sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea ja pinta sileä.

Esimerkki 19

Polymerointi nestemäisessä propyleenissä

Menetellään tarkalleen kuten esimerkissä 17 paitsi että reaktoriin pannaan esimerkissä 3 valmistettua katalysaattoria määrä, joka vastaa 0,05 gramma-milliatomia titaania, sen sijaan että siihen pantaisiin esimerkissä 1 valmistettua katalysaattoria määrä, joka vastaa 0,1 gramma-milliatomia titaania, ja että propyleenin polymeroitumisreaktio kestää kaksi tuntia puolentoista tunnin sijasta. Saadaan 450 g kuivaa polypropyleenijauhetta, jolla on seuraavat ominaisuudet:

- titaanipitoisuus: 5 miljoonasosaa,
- keskimääräinen kiintotiheys (MVA): $0,50 \text{ g/cm}^3$,

- kiehuvaan n-heptaaniin liukenemattoman polymeerin pitoisuus: 91 paino-%,
- sulaindeksi (IF₅) 5 kg:n painolla 190°C:ssa: 1,6 g/10 min,
- painokeskimääräinen läpimitta (Dm): 150 μm,
- jauhe muodostuu muodoltaan sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea ja pinta sileä.

Esimerkki 20

20.1. Esipolymeerin valmistaminen suspensiossa

Ruostumatonta terästä olevaan 5 litran vetoiseen reaktoriin, joka on varustettu 750 kierrosta minuutissa sekoittavalla sekoitusjärjestelmällä pannaan typpi-ilmakehässä 25 millimoolia TiBA, 9,25 millimoolia metyyliiparatoluaattia ja esimerkissä 1 valmistettua katalysaattoria määrä, joka vastaa 2,5 gramma-milliatomia titaania. Suspensiotilavuus täytetään 2 litraksi n-heksaanilla. Huoneen lämpötilassa (20°C) reaktoriin pannaan 30 ml vastaava määrä vetyä normaaliolosuhteissa mitattuna, sitten propyleeniä 200 g/h kahden ja puolen tunnin ajan. Tämän ajan päätyttyä esipolymeerisuspensio pidetään sekoittaen yllä vielä puolen tunnin ajan. Sitten reaktorista poistetaan kaasu ja edelleen typpi-ilmakehässä esipolymeerijauhe pestään n-heksaanilla. Sitten n-heksaaniin suspendoitu esipolymeeri kaadetaan pyörivään tyhjöhaiduttimeen. Saadaan 510 g kuivaa esipolymeerijauhetta, joka muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea, painomääräinen keskiläpimitta 110 mikronia, pinta sileä ja titaanipitoisuus 240 miljoonasosaa. Tämä jauhe säilytetään typpi-ilmakehässä.

20.2. Polymerointi kuivafaasissa (sekoituskerroksessa)

25 g esimerkissä 20.1 valmistettua kuivaa esipolymeerijauhetta, joka sisältää 0,125 gramma-milliatomia titaania, imeytetään seoksella, jossa on 5 millimoolia TEA:n ja n-heksaanin liuosta ja 1,65 millimoolia metyyliiparatoluaattia. Tämä imeytetty jauhe pannaan ruostumatonta terästä olevaan reaktoriin, jonka kapasiteetti on 2 litraa ja joka on varustettu kuivaa jauhetta varten tarkoitetulla sekoituslaitteistolla. Siihen lisätään 100 g polypropyleenin täysin kuivaa ja vedetöntä jauhetta.

Tämä jauheseos pidetään sitten sekoittaen ja typellä huuhtelemalla 80°C:ssa, kunnes saadaan helposti juoksevaa jauhetta. Reaktori kuumennetaan sitten 60°C:een. Siihen lisätään propyleeniä kunnes saadaan 1 MPa:n paine, joka pidetään vakiona koko polymeroinnin ajan lisäämällä propyleeniä. Lisäksi reaktoriin lisätään aina tunnin kuluttua vetyä 50 ml vastaava määrä normaaliolosuhteissa mitattuna. 5 tunnin reaktioajan jälkeen reaktorista poistetaan kaasu. Otetaan talteen 625 g kuivaa jauhetta, josta 500 g:n, jotka on valmistettu tässä propyleenin polymerointireaktiossa, ominaisuudet ovat seuraavat:

- titaanipitoisuus: 12 miljoonasosaa,
- keskimääräinen kiintotiheys (MVA): 0,48 g/cm³,
- kiehuvaan n-heptaaniin liukenemattoman polymeerin pitoisuus: 91 paino-%,
- sulaindeksi (IF₅) 5 kg:n painolla 190°C:ssa: 1,1 g/10 min,
- painokeskimääräinen läpimitta (Dm): 250 μm,
- jauhe muodostuu muodoltaan sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea ja pinta sileä.

Esimerkki 21

Polymerointi kuivafaasissa (leijukerroksessa)

Leijukerrosreaktoriin, jonka läpimitta on 15 cm ja jossa nousevan kaasun nopeus on 15 cm/s ja osittaispaineet 0,1 MPa vedyn ja 1,5 MPa propyleenin osalta, pannaan peräkkäin 16 g/h esimerkiksi 20.1 valmistettua kuivaa esipolymeerijauhetta. Siihen lisätään jatkuvasti n-heksaanin ja TnOA:n ja metyyliparatoluuaatin seoksen, jonka moolisuhde on 1/0,25, liuosta määrinä, jotka vastaavat 9 millimoolia TnOA tunnissa. Leijukerroksen lämpötila pidetään 60°C:ssa koko polymeroinnin ajan. Peräkkäisissä ostoissa saadaan noin 500 g/h välittömästi käyttökelpoista kuivaa polypropyleenijauhetta, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- titaanipitoisuus: 8 miljoonasosaa,
- keskimääräinen kiintotiheys (MVA): 0,45 g/cm³,
- kiehuvaan n-heptaaniin liukenemattoman polymeerin pitoisuus: 90 paino-%,
- sulaindeksi (IF₅) 5 kg:n painolla ja 190°C:ssa: 2,3 g/10 min,

- painokeskimääräinen läpimitta (D_m): 250 μm ,
- jauhe muodostuu muodoltaan sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea ja pinta sileä.

Esimerkki 22

Kopolymerointi kuivafaasissa (leijukerroksessa)

Menetellään tarkalleen samalla tavoin kuin esimerkissä 21 paitsi että leijukerrosreaktori toimii osittaispaineilla 1,4 MPa propyleenin ja 0,1 MPa etyleenin osalta, pelkän propyleenin 1,5 MPa:n asemesta.

Peräkkäisissä otoissa saadaan noin 400 g/h kuivaa heti käyttövalmista propyleenin ja etyleenin kopolymerijauhetta, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- titaanipitoisuus: 10 miljoonasosaa,
- keskimääräinen kiintotiheys (MVA): 0,44 g/cm^3 ,
- kiehuvaan n-heptaaniin liukenemattoman kopolymerin pitoisuus: 85 paino-%,
- etyleenijohdannaisten pitoisuus: 5 paino-% (mitattu infrapunaspektrografialla),
- sulaindeksi (IF_5) 5 kg:n painolla 190°C:ssa: 3 g/10 min,
- painokeskimääräinen läpimitta (D_m): 240 μm ,
- jauhe muodostuu sferoidisista hiukkasista, joiden hiukkaskoon jakauma on kapea ja pinta sileä.

Taulukko I

| Esimerkki | Valmistetun polymerin paino (g) | Polymerointiaika (tuntia) | Titaani-pitoisuus (ppm) | Saanto (kg polymeriä/gramma-milliatomititaania) | MVA ³ (g/cm ³) | IF ₅ (g/10 min) | Painokeskinmääräinen läpimittä (Dm) (μm) | Kiehuvaan n-heptaanin liukenemattoman polymerin pitoisuus (paino-%) |
|-----------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------|---|---------------------------------------|----------------------------|--|---|
| 6 | 480 | 2 1/2 | 8 | 6 | 0,41 | 1,8 | 250 | 92 |
| 7 | 410 | 2 1/2 | 12 | 4 | 0,38 | 1,3 | 250 | 90 |
| 8 | 395 | 2 1/2 | 13 | 3,7 | 0,42 | 2,0 | 120 | 93 |
| 9 | 430 | 4 | 15 | 3,2 | 0,36 | 0,9 | 250 | 91 |
| 10 | 600 | 2 1/2 | 10 | 4,8 | 0,36 | 1,3 | 260 | 80 |
| 11 | 500 | 3 | 9 | 5,3 | 0,42 | 1,5 | 250 | 92 |
| 12 | 450 | 3 | 12 | 4 | 0,42 | 1 | 250 | 93 |
| 13 | 450 | 2 1/2 | 9 | 5,3 | 0,36 | - | 250 | 80 |
| 14 | 400 | 2 1/2 | 12 | 4 | 0,40 | - | 250 | 85 |
| 15 | 460 | 2 1/2 | 8 | 6 | 0,43 | - | 200 | 92 |
| 16 | 500 | 2 1/2 | 8 | 6 | 0,45 | - | 230 | 91 |

Patenttivaatimukset

1. Katalyysaattorit, joita voidaan käyttää propyleenin polymerointiin tai kopolymerointiin muiden alfaolefiinien kanssa, t u n n e t u t siitä, että ne käsittävät kantajan, joka sisältää olennaisesti magnesiumkloridia ja mahdollisesti alumiinikloridia mutta joissa ei ole Mg-C-sidoksia sisältävää tuotetta ja esiintyvät sferoidisina hiukkasina, joiden painokeskimääräinen läpimitta on välillä 10-100 μm , ja hiukkaskoon jakauma on sellainen, että painokeskimääräisen läpimitan D_m suhde lukokeskimääräiseen läpimitaan $D_n \leq 3$ ja ominaispinta-ala on välillä 20-60 m^2 (BET), joka kantaja on käsitelty jollakin elektroneja luovuttavalla yhdisteellä, joka on valittu aromaattisten eettereiden ja jonkin aromaattisen hapon estereiden joukosta ja joka titaanitetrakloridilla imeytettynä sisältää 0,5-3 % titaaniatomeja yhtä magnesiumatomia kohti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalyysaattorit, t u n n e t u t siitä, että kantajan hiukkaskoon jakauma on sellainen, että painomääräisen keskiläpimitan suhde lukumääräiseen keskiläpimitaan eli D_m/D_n on 1,1-2,5.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalyysaattorit, t u n n e t u t siitä, että kantajan hiukkaskoon jakauma on sellainen, että suhde D_m/D_n on 1,1-1,5.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalyysaattorit, t u n n e t u t siitä, että kantajan hiukkaskoon jakauma on sellainen, että yli 90 paino-% saman erän hiukkasista sisältyy haarukkaan $D_m \pm 10$ %.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalyysaattorit, t u n n e t u t siitä, että kantaja sisältää jotakin elektroneja luovuttavaa yhdistettä, ja että sen tiheys on välillä 1,2-2,1.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalyysaattorit, t u n n e t u t siitä, että kantajan pinta on sileä.

7. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 määriteltujen katalyysaattorien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittua kantajaa käsitellään noin 20-50°C:n lämpötilassa elektroneja luovuttavalla yhdisteellä, jota käytetään 0,06-0,2 moolia kantajan magnesiumkloridimoolia kohti ja että mainitun kantajan imeyttäminen titaanitetrakloridilla suoritetaan noin 80-100°C:n lämpötilassa.
8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten katalyysaattorien käyttämiseksi propyleenin polymerointiin tai propyleenin kopolymerointiin muiden alfaolefiinien kanssa, t u n n e t t u siitä, että mainittu polymerointi tai kopolymerointi suoritetaan jonkin kaavan $Al(R_7)_3$ mukaisen kokatalyysaattorin läsnäollessa, jossa kaavassa R_7 on alkyyli- ja aryyli radikaali, jossa on 2-12 hiiliatomia.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittua kokatalyysaattoria käytetään additio-kompleksiyhdisteenä, jossa on 0,1-0,5 ja mieluiten 0,3 moolia jotakin aromaattisen hapon esterityyppistä elektroneja luovuttavaa yhdistettä $Al(R_7)_3$ -moolia kohti.
10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoritetaan propyleenin esipolymerointi mahdollisesti muiden alfaolefiinien kanssa siten, että saatu esipolymeeri sisältää 0,1-500 g polymeeriä tai kopolymeeriä/gramma-milliatomi titaania.

Patentkrav

1. Katalysatorer för användning vid polymerisation av propylen eller kopolymerisation av propylen med andra alfaolefiner, **kännetecknade** av, att de omfattar en bärare, som väsentligen innehåller magnesiumklorid och eventuellt aluminiumklorid men inte innehåller produkter med Mg-C-bindningar, och föreligger i form av sferoida partiklar med en viktbaserad genomsnittsdiameter av 10-100 μm och en sådan partikelstorleksfördelning att förhållandet mellan den viktbaserade genomsnittsdiametern, D_m , och den antalsbaserade genomsnittsdiametern, D_n , är mindre än eller lika med 3 och den specifika ytan är mellan 20-60 m^2 (BET), vilken bärare är behandlad med en elektronavgivande förening, som är vald bland aromatiska etrar och estrar av en aromatisk syra och som impregnerad med titantetraklorid innehåller 0,5-3 % titanatomer per magnesiumatom.
2. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bärarens partikelstorleksfördelning är sådan, att förhållandet mellan den viktbaserade genomsnittsdiametern och den antalsbaserade genomsnittsdiametern, mao. D_m/D_n är 1,1-2,5.
3. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bärarens partikelstorleksfördelning är sådan, att förhållandet D_m/D_n är 1,1-1,5.
4. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bärarens partikelstorleksfördelning är sådan, att över 90 vikt-% av partiklarna i samma parti finns inom området $D_m \pm 10\%$.
5. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bäraren innehåller en elektronavgivande förening och att dess täthet är mellan 1,2-2,1.

6. Katalysatorer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av, att bärarens yta är slät.

7. Förfarande för framställning av katalysatorer definerade enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av, att nämnda bärare behandlas vid temperaturen ca 20-50⁰ C med en elektronavgivande förening, vilken använts i en mängd av 0,06-0,2 mol per mol magnesiumklorid i bäraren och att impregnering av nämnda bärare med titantetraklorid genomförs vid temperaturen ca 80-100⁰ C.

8. Förfarande för användning av katalysatorer enligt patentkravet 1 vid polymerisation av propylen eller kopolymerisation av propylen med andra alfaolefiner, **kännetecknat** av, att nämnda polymerisation eller kopolymerisation utförs i närvaro av en kokatalysator med formeln $Al(R_7)_3$, i vilken formel R_7 betecknar en alkylradikal med 2-12 kolatomer.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, **kännetecknat** av, att nämnda kokatalysator används i form av en additionskomplexförening med 0,1-0,5 eller företrädesvis 0,3 mol av en elektronavgivande förening av typ ester av en aromatisk syra per mol av $Al(R_7)_3$.

10. Förfarande enligt patentkravet 8 eller 9, **kännetecknat** av, att propylenet förpolymeriseras eventuellt tillsammans med andra alfaolefiner så, att den erhållna förpolymeren innehåller 0,1-500 g polymer eller kopolymer/gram-milliatom titan.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: EP 15048 (C 08 F 10/00), 19330 (C 08 F 10/00), 24933 (C 08 F 10/00).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 250 288 (C 08 F 4/66), 4 252 670 (C 08 F 4/64), 4 314 912 (C 08 F 4/64), 4 329 253 (C 08 F 4/64).

