



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **178732**

(13) B

(51) Int Cl⁶ C 08 F 4/654, 10/00

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	913946	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	08.10.91	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	08.10.91	(30) Prioritet	09.10.90, US, 594268
(41) Alm. tilgj.	10.04.92		
(44) Utlegningsdato	12.02.96		

(71) Patentsøker Phillips Petroleum Co, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74004, US
(72) Oppfinner Kent Edward Mitchell, Bartlesville, OK, US
Max Paul McDaniel, Bartlesville, OK, US
Melvin Bruce Welch, Bartlesville, OK, US
Elizabeth Ann Benham, Bartlesville, OK, US
Grover Windle Cone, Bartlesville, OK, US
(74) Fullmektig Onsagers Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Katalysator, fremstilling av denne og fremgangsmåte til polymerisasjon av alkener**

(56) Anførte publikasjoner EP A3 0324587, US 4325837

(57) Sammendrag En fremgangsmåte til partikkelformpolymerisasjon av alkener er beskrevet. Fremgangsmåten benytter en titanholdig katalysator som har hydrokarbonoppløselige titankomponenter. Den resulterende katalysator forbehandles med et organometallisk reduksjonsmiddel før den innføres i polymerisasjonssonen for å gi en katalysator som kan benyttes på tilfredsstillende måte i en kretsreaktor sammen med mindre mengder kokatalysator.

Oppfinnelsen angår polymerisasjon av alkener. En side ved oppfinnelsen angår oppslemming- eller partikkelformpolymerisasjon. En annen side ved oppfinnelsen angår alkenpolymerisasjon ved bruk av en kontinuerlig kretstypereaktor. Nok en side ved oppfinnelsen angår nye katalysatorsystemer til bruk i polymerisasjon av alkener.

En av de mer vanlige teknikker som anvendes for polymerisasjon av alkener omfatter å utføre polymerisasjonen i et flytende fortynningsmiddel under slike betingelser at polymeren dannes i form av faste partikler, slik at reaksjonsproduktet er en oppslemming av partikkelformede polymerfaststoffer suspendert i et flytende medium. Slike reaksjonsteknikker er blitt betegnet som oppslemming- eller partikkelformpolymerisasjon. En særlig ønskelig metode for utførelse av slik partikkelformpolymerisasjon omfatter bruken av kontinuerlige reaktorer av kretstypen. Eksempler på slike reaktorsystemer er angitt i US-PS 3 152 872 og 4 424 341.

Tidligere har mange av de industrielle partikkelformpolymerisasjonsprosesser anvendt krombaserte katalysatorer. Slike prosesser er imidlertid også blitt utført ved bruk av titanbaserte katalysatorer og organometalliske kokatalysatorer.

Når man anvender lave nivåer av kokatalysator i partikkelformpolymerisasjon, har søkerne observert visse problemer ved bruk av en titanbasert katalysator. Skjønt nivåene av kokatalysatorer er høye nok til å sikre tilstrekkelig produktivitet, er det blitt observert at med et titanholdig katalysatorsystem, når nivået av kokatalysator faller under en viss verdi, er der en tendens til å danne en hud (skin) av en eller annen type på reaktorveggene, hvilket hindrer varmeoverføring. I enheter av laboratoriestørrelse, hvor polymerisasjonen bare tar ca. 1 h, og hvor varmeoverføringen vanligvis ikke er kritisk, blir fenomenet som regel ikke observert. I polymerisasjoner i industriell målestokk, særlig i kretsreaktorer, er imidlertid fenomenet blitt observert.

Den nøyaktige beskaffenhet av denne huddannelse er ikke forstått i øyeblikket. Søkerne har den teori at det kan være på grunn av dannelsen av oppløselig polymer eller oppløselig katalysator. En teori som søkerne har, er at dette i virkeligheten kan skyldes utlakning (bleeding off) av hydrokarbon-oppløselige materialer fra katalysatoren.

En hensikt med den foreliggende oppfinnelse er å skaffe en fremgangsmåte til partikkelformpolymerisasjon av alkener som anvender et titanholdig katalysatorsystem med en redusert tendens til å forårsake dannelsen av en hud i løpet av polymerisasjonen.

En annen hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte til partikkelformpolymerisasjon av alkener som anvender en titanbasert katalysator som kan anvendes tilfredsstillende med lave kokatalysatornivåer.

Nok en hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en titankatalysator som kan anvendes i en partikkelformpolymerisasjon i industriell målestokk uten anvendelsen av høye nivåer av kokatalysator.

Andre sider, hensikter og fordeler ved oppfinnelsen vil fremgå for fagfolk ved gjennomlesning av den følgende beskrivelse.

I henhold til oppfinnelsen er der skaffet en fast partikkelformet alkenpolymerisasjonskatalysator som er kjennetegnet ved at den er oppnådd ved;

- (1) å omsette et titanalkoksid og et magnesiumdihalogenid i en egnet væske for å danne en oppløsning;
- (2) deretter å omsette oppløsningen med et bunnfellingmiddel valgt fra organometalliske forbindelser, i hvilke metallet er valgt fra gruppene I-III i det periodiske system, metallhalogenider og oksygenholdige halogenider av elementer valgt fra gruppene IIIA, IVA, IVB, VA og VB i det periodiske system, hydrogenhalogenider og organiske syrehalogenider for å oppnå et bunnfall,

- (3) å bringe bunnfallet i berøring med et alken under betingelser som medfører at det dannes et prepolymerisert faststoff,
- (4) å bringe det resulterende polymeriserte faststoffet i kontakt med titantetraklorid,
- (5) deretter å bringe det titanbehandlede polymeriserte faststoff i berøring med et organometallisk reduksjonsmiddel, og
- (6) utvinning av det resulterende faststoff fra reaksjonsblandingen.

I henhold til en annen side ved oppfinnelsen er der skaffet en fremgangsmåte til fremstilling av en fast partikkelformet alkenpolymerisasjonskatalysator som er kjennetegnet ved at den omfatter;

- (1) å omsette et titanalkoksid og et magnesiumdihalogenid i en egnet væske for å danne en oppløsning;
- (2) deretter å omsette oppløsningen med et bunnfellingmiddel valgt fra organometalliske forbindelser, i hvilke metallet er valgt fra gruppene I-III i det periodiske system, metallhalogenider og oksygenholdige halogenider av elementer valgt fra gruppene IIIA, IVA, IVB, VA og VB i det periodiske system, hydrogenhalogenider og organiske syrehalogenider for å oppnå et bunnfall,
- (3) å bringe bunnfallet i berøring med et alken under betingelser som medfører at det dannes et prepolymerisert faststoff,
- (4) å bringe det resulterende polymeriserte faststoffet i kontakt med titantetraklorid,
- (5) deretter å bringe det titanbehandlede polymeriserte faststoff i berøring med et organometallisk reduksjonsmiddel, og
- (6) utvinning av det resulterende faststoff fra reaksjonsblandingen.

I henhold til enda en side ved oppfinnelsen er der skaffet en fremgangsmåte til polymerisasjon av alkener under partikkeldannende polymerisasjonsbetingelser som er kjennetegnet ved at

den omfatter å bringe alkenet i berøring med en katalysator og en katalysator i en fortynner, hvor katalysatoren er blitt fremstilt ved;

- (1) å omsette et titanalkoksid og et magnesiumdihalogenid i en egnet væske for å danne en oppløsning;
- (2) deretter å omsette oppløsningen med et utfellingsmiddel valgt fra organometalliske forbindelser, i hvilke metallet er valgt fra gruppene I-III i det periodiske systemet, metallhalogenidene og oksygenholdige halogenider av elementer valgt fra gruppene IIIA, IVA, IVB, VA og VB i det periodiske system, hydrogenhalogenid og organiske syrehalogenider for å oppnå et bunnfall,
- (3) å bringe bunnfallet i berøring med et alken under betingelser som medfører at det dannes et prepolymerisert faststoff,
- (4) å bringe det resulterende prepolymeriserte faststoffet i berøring med titantetraklorid, og
- (5) deretter å bringe det titanbehandlede polymeriserte faststoffet i berøring med et organometallisk reduksjonsmiddel og utvinning av det resulterende faststoffet fra reaksjonsblandingen før dens innføring i polymerisasjons-sonen.

I henhold til en spesielt foretrukket utførelsesform blir den titanholdige katalysator fremstilt ved at et titanholdig alkoksid og et magnesiumdihalogenid bringes i berøring med hverandre i en egnet væske for fremstilling av en oppløsning, oppløsningen bringes i berøring med et egnet bunnfellingmiddel for oppnåelse av et faststoff, faststoffet blir etter eventuell berøring med alken for dannelse av prepolymer bragt i berøring med titantetraklorid, og det resulterende faststoff blir deretter bragt i berøring med en hydrokarbylaluminiumforbindelse før innføring av faststoffet i en polymerisasjonsbeholder.

Det anses at den foreliggende oppfinnelse ville ha anvendelse for en hvilken som helst partikkelformpolymerisasjon hvor katalysatoren er en titanholdig katalysator som inneholder

hydrokarbonoppløselige titankomponenter. Et vidt område av slike titanholdige katalysatorer er kjent. Noen eksempler på slike katalysatorer innbefatter de som er angitt i US-PS nr. 4 477 586, 4 394 291, 4 325 837, 4 326 988, 4 363 746, 4 329 253, 4 618 661, 4 626 519, 4 555 496, 4 384 982, 4 406 818 og 4 384 982. Hva angår den foreliggende beskrivelse, blir en katalysator ansett for å være en katalysator som inneholder hydrokarbonoppløselige titankomponenter dersom titankomponentene er oppløselige når katalysatoren anbringes i et C₄-C₈-hydrokarbon ved en temperatur i området 0-110°C.

Det organometalliske reduksjonsmiddel som bringes i berøring med den titanholdige, faste katalysator, kan velges fra generelt en hvilken som helst type organometalliske reduksjonsmidler som tidligere er blitt anvendt som kokatalysatorer sammen med slike titanholdige katalysatorer. Eksempler innbefatter organometalliske forbindelser såsom hydrokarbyl-aluminiumforbindelser, hydrokarbylborforbindelser og hydrokarbylalkali- eller jordalkalimetallforbindelser. Noen spesielle eksempler på slike reduksjonsmidler omfatter trietylbor, dietylmagnesium, dietylzink, n-butyllitium og lignende. Det for tiden foretrukne organometalliske reduksjonsmiddel velges fra forbindelser med formelen R_mAlZ_{3-m}, hvor R er en hydrokarbylgruppe med 1-8 karbonatomer, Z er et halogen, hydrogen eller en hydrokarbylgruppe med 1-8 karbonatomer, og m er et tall i området 1-3. De for tiden mest foretrukne organometalliske reduksjonsmidler velges fra trialkylaluminiumforbindelser, spesielt trietylaluminium.

Mengden av reduksjonsmiddel som anvendes i forbehandlingen av den titanholdige katalysator kan variere over et vidt område. Den optimale mengde som er nødvendig for den beste samlede forbedring i partikkelformpolymerisasjonen, kan bestemmes ved rutinemessige forsøk. Generelt kan overskudd av organometallisk reduksjonsmiddel anvendes, men i slike tilfeller er det ønskelig å underkaste det resulterende produkt en rekke vaskinger med et hydrokarbonoppløsningsmiddel for å forsikre seg om at oppløselig organometallisk reduksjonsmiddel er

fjernet fra katalysatoren før innføring av denne i polymerisasjonsprosessen.

Oppfinnelsen er spesielt nyttig når den anvendes på en titanholdig katalysator som inneholder alkenprepolymer av den type som er angitt i US-PS 4 325 837. Slike katalysatorer fremstilles ved omsetning av et titanalkoksid med et magnesiumdihalogenid i en egnet væske for dannelselse av en oppløsning. Den resulterende oppløsning blir deretter bragt i berøring med et egnet bunnfellingmiddel og det resulterende faststoff bringes i berøring med titantetraklorid enten før eller etter prepolymer av et alken settes til faststoffet.

Eksempler på titanalkoksidene omfatter titantetraalkoksider hvor alkylgruppene inneholder 1-10 karbonatomer hver. Noen spesielle eksempler omfatter titantetrametoksid, titandimetoksid, titantetraetoksid, titantetra-n-butoksid, titantetraheksyloksid, titantetradecyloksid, titantetraisopropoksid og titancykloheksyloksid.

Magnesiumhalogenidet blir fortrinnsvis valgt fra magnesiumklorider.

Titanalkoksidet og magnesiumdihalogenidet kan kombineres i en hvilken som helst egnet væske. Eksempler innbefatter stort sett vannfrie organiske væsker såsom n-pentan, n-heksan, n-heptan, metylcykloheksan, toluen, xylener og lignende.

Molforholdet mellom overgangmetallforbindelsen og metallhalogenidet kan velges over et forholdsvis vidt område. Generelt ligger molforholdet innen området fra 10:1 til 1:10, fortrinnsvis fra 3:1 til 0,5:2, men oftest ligger molforholdene i området fra 2:1 til 1:2.

Generelt er det nødvendig å varme den flytende blanding for oppnåelse av en oppløsning. I alminnelighet blir komponentene blandet ved en temperatur i området 15-150°C. Blandingen kan utføres ved atmosfæretrykk eller høyere trykk.

Den tid som er nødvendig for oppvarming av de to komponenter, er en hvilken som helst egnet tid som vil føre til en oppløsning. Generelt vil dette være en tid i området fra 5 min til 10 h. Etter varmeoperasjonen kan den resulterende oppløsning filtreres for fjerning av det eventuelt uopløste materiale eller uvedkommende faststoff om ønskelig.

Bunnfellingsmiddelet velges fra gruppen bestående av organometallforbindelser hvor metallet velges fra metaller fra gruppe I-III i Mendelejevs periodiske system, metallhalogenider og oksygenholdige halogenider av grunnstoffer valgt fra gruppene IIIA, IVA, IVB, VA og VB i Mendelejevs periodiske system, hydrogenhalogenider og organiske syrehalogenider med formelen $R'-C-X$, hvor R' er alkyl-, aryl-, eller cykloalkylgruppe eller kombinasjoner derav inneholdende 1-12 karbonatomer og X er et halogenatom.

Noen spesielle eksempler på slike bunnfellingsmidler omfatter litiumalkyler, Grignard-reagenser, dialkylmagnesiumforbindelser, dialkylzinkforbindelser, dihydrokarbylaluminium, monohalogenider, monohydrokarbylaluminiumdihalogenider, hydrokarbylaluminiumsesquihalogenider, aluminiumtriklorid, tinntetraklorid, silisiumtetraklorid, vanadiumoksytriklorid, hydrogenklorid, hydrogenbromid, acetylklorid, benzoylklorid, propionylfluorid og lignende.

Mengden av bunnfellingsmiddel som anvendes kan velges over et forholdsvis vidt område, avhengig av de spesielle aktiviteter som ønskes. Generelt ligger molforholdet mellom overgangsmetallet i den titanholdige faste komponent og bunnfellingsmiddelet i området fra 10:1 til 1:10 og mer generelt i området fra 2:1 til 1:3.

I spesielt foretrukne utførelsesformer inneholder katalysatoren en prepolymermengde som er tilstrekkelig til å forbedre partikkelstørrelsen av katalysatoren og til syvende og sist

størrelsen av de polymerpartikler som fremstilles i en polymerisasjon

En måte å danne prepolymer på omfatter å utføre bunnfellingen i nærvær av et alifatisk mono-1-alken. En annen teknikk innbefatter å bringe det bunnfelte faststoff i berøring med et alifatisk mono-1-alken under egnede betingelser for dannelse av prepolymer. Dette kan gjøres enten før eller etter at faststoffet er behandlet med titantetraklorid. Eksempler på alkener som kan anvendes for dannelse av prepolymer, omfatter etylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen, 1-hepten, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-okten og lignende, og blandinger av ett eller flere derav. Vekten av prepolymer regnet på den samlede vekt av den prepolymeriserte katalysator ligger generelt i området 1-90 vektprosent, fortrinnsvis 1-20 vektprosent og aller helst 1-15 vektprosent.

De relative forhold mellom titantetrakloridet og faststoffet kan variere over et vidt område, men som en generell regel bør vektforholdet mellom titantetrakloridet og det prepolymeriserte eller ikke-prepolymeriserte faststoff generelt ligge i området fra 10:1 til 1:10, mer generelt fra 7:1 til 1:4.

Forbehandlingen av den titanholdige katalysator med et organometallisk reduksjonsmiddel før innføringen av katalysatoren i polymerisasjonssonen utføres fortrinnsvis i en stort sett inert væske, generelt et hydrokarbon. Uttrykket organometallisk reduksjonsmiddel slik det her anvendes refererer generelt til de samme typer organometalliske reduksjonsmidler som er blitt anvendt tidligere som kokatalysatorer for overgangsmetallbaserte alkenpolymerisasjonskatalysatorsystemer. Som angitt ovenfor omfatter en foretrukket type reduksjonsmiddel organoaluminiumforbindelser såsom trietylaluminium, trimetylaluminium, dietylaluminiumklorid, etylaluminiumdiklorid, etylaluminiumsesquiklorid, metylaluminiumsesquiklorid, triisopropylaluminium, dimetylaluminiumklorid, tridecylaluminium, triekosylaluminium, tricykloheksylaluminium, trifenylaluminium, 2-metylpentyl-dietylaluminium, triisoprenylaluminium, metylaluminiumdibromid, etylaluminiumdijodid,

isobutylaluminiumdiklorid, dodecylaluminiumdibromid, dimetylaluminiumbromid, diisopropylaluminiumklorid, metyl-n-propylaluminiumbromid, di-n-oktylaluminiumbromid, difenylaluminiumklorid, dicykloheksylaluminiumbromid, metylaluminiumsesquibromid, etylaluminiumsesquijodid og lignende og blandinger derav.

Fortrinnsvis anvendes der betingelser i alle katalysatorfremstillingstrinnene slik at nærværet av oksygen og vann bringes på et minimum. Berøringen kan utføres over et vidt område av temperaturbetingelser. Typisk vil berøringen utføres ved en temperatur i området 15-150°C, mer typisk 20-100°C. Etter berøringen blir moderluten generelt dekantert, og de resulterende faststoffer vasket flere ganger med et egnet flytende oppløsningsmiddel såsom et hydrokarbon.

Mengden av organometallisk reduksjonsmiddel som anvendes kan variere over et vidt område. Et overskudd av organometallisk reduksjonsmiddel kan anvendes. Generelt blir det organometalliske reduksjonsmiddel anvendt i en slik mengde at molforholdet mellom reduksjonsmiddelet og titanet i katalysatoren som skal behandles ligger i området fra 0,01:1 til 10:1, fortrinnsvis fra 0,02:1 til 3:1.

Den resulterende forbehandlede katalysator kan om ønskelig blandes med et partikkelformet fortynningsmiddel som f.eks. silika, silika/alumina, silika/titania, magnesiumdiklorid, magnesiumoksid, polyetylen, polypropylen og poly(fenylensulfid) før bruken av katalysatoren i en polymerisasjonsprosess. Vektforholdet mellom det partikkelformede fortynningsmiddel og katalysatoren kan variere over et vidt område. Typisk ligger vektforholdet mellom det partikkelformede fortynningsmiddel og katalysatoren generelt i området fra 100:1 til 1:100 eller oftere i området 20:1 til 2:1. Bruken av et partikkelformet fortynningsmiddel er blitt funnet å være spesielt effektivt når det gjelder å forenkle den regulerte tilførsel av katalysator til reaktoren.

Den forbehandlede katalysator kan anvendes i polymerisasjonen av en rekke forskjellige polymeriserbare forbindelser. Den er spesielt nyttig til homopolymerisasjon eller kopolymerisasjon av mono-1-alkener. Alkener med 2-18 karbonatomer vil som regel anvendes. Den forbehandlede katalysator er spesielt nyttig i oppslemming- eller partikkelformpolymerisasjonsprosesser. I partikkelformpolymerisasjonsprosesser blir temperatur- og trykkbetingelsene generelt valgt slik at de sikrer at polymeren kan fjernes som adskilte partikler. Typisk vil dette omfatte temperaturer i området 60-110°C, mer generelt 80-110°C. Den forbehandlede katalysator ifølge oppfinnelsen er spesielt nyttig i situasjoner hvor kokatalysatoren er trietylaluminium og mengden av trietylaluminium som anvendes i polymerisasjonen er mindre enn 25 ppm regnet på vekten av det flytende fortynningsmiddel som anvendes i polymerisasjonen, helst ligger det trietylaluminium som anvendes på et nivå i området 5-10 ppm regnet på vekten av det flytende fortynningsmiddel som anvendes i polymerisasjonen.

I en kontinuerlig prosess blir f.eks. en egnet reaktor såsom en kretsreaktor kontinuerlig matet med egnede mengder av flytende fortynningsmiddel, katalysator, kokatalysator, polymeriserbare forbindelser og hydrogen, dersom det foreligger, i en hvilken som helst ønsket rekkefølge. Reaktorproduktet blir kontinuerlig tatt ut og polymeren utvunnet på passende måte, generelt ved hurtigfordampning av det flytende fortynningsmiddel og ureagerte monomerer og tørking og utvinning av den resulterende polymer.

Alkenpolymeren som produseres ifølge oppfinnelsen kan anvendes til fremstilling av gjenstander ved vanlige polyalkenbearbeidingsteknikker såsom sprøytstøping, rotasjonsstøping, ekstrudering av folie og lignende.

En videre forståelse av oppfinnelsen og dens hensikter og fordeler vil fås ved gjennomgåelse av de følgende eksempler.

Eksempel I

Katalysatorfremstilling

Under en nitrogenatmosfære ble n-heksan, tørt $MgCl_2$ og titantetraetoksid, $Ti(OEt)_4$, kombinert. Den omrørte blanding ble varmet opp til $100^\circ C$ og holdt på denne temperatur i 1 h. Blandingen ble avkjølt til $26^\circ C$ og etylaluminiumdiklorid (EADC) som en 25 vektprosent oppløsning i n-heksan ble satt til den omrørte reaksjonsblanding over en periode på 60 min. Etter ytterligere 30 min ble omrøringen avbrudt og faststoffene tillatt å bunnfelle. Faststoffene ble vasket og dekantert med tørt n-heksan fulgt av flere vaskinger i rekkefølge og dekantering med ytterligere to porsjoner tørt n-heksan.

Reaktorinnholdene ble deretter behandlet ved omgivelse-temperatur med etylaluminiumdiklorid (EADC) som en 25 vektprosent oppløsning i n-heksan. Tilsetningen av EADC-oppløsningen til den omrørte reaksjonsblanding krevet ca. 30 min.

Etylen ble deretter satt til reaktoren ved omgivelsetemperatur ved at en etylenmåletank ble satt under trykk flere ganger for dannelse av polyetylen (prepolymer) på katalysatoren i reaktoren. Reaktoren ble spylt fri for etylen med nitrogen og den "prepolymeriserte" katalysator ble vasket og dekantert i rekkefølge med to porsjoner av tørt n-heksan. Til slutt ble tørt n-heksan satt til reaktoren.

Titantetraklorid ble deretter gradvis satt til reaksjonsblandingen og systemet ble omrørt i 1 h ved ca. $25^\circ C$. Etter at faststoffene var blitt tillatt å bunnfelle, ble moderluten dekantert og faststoffene ble vasket og dekantert med tørt n-heksan. Faststoffene ble deretter vasket og dekantert i rekkefølge med fire ytterligere porsjoner tørt n-heksan. Katalysatoroppslemmingen i tørt n-heksan ble overført under nitrogen til en lagringstank.

To identiske katalysatorfremstillinger ga ca. 182,7 kg katalysatoroppslemming i tørt n-heksan for bruk i forbehandlingen av katalysatoren ifølge oppfinnelsen med trietylaluminium (TEA).

En prøve på 9,1 kg av katalysatoroppslemmingen (15,57% faststoffer inneholdende 7,4 vektprosent Ti) under nitrogen ble overført fra lagringstanken til reaktoren og omrørt i 10 min ved omgivelsetemperatur. En mengde på 340 g (3,0 mol) trietylaluminium ble satt til reaktoren som en 2,27 kgs porsjon av en 15 vektprosent n-heksanoppløsning og den omrørte reaksjonsblanding ble varmet til 50°C. Etter 2 h ved 50°C ble systemet avkjølt til 30°C og moderluten dekantert. Faststoffene ble vasket og dekantert i rekkefølge med fire porsjoner på 18,9 l tørt n-heksan før overføring av den behandlede katalysator som en heksanoppløsning inn i en lagringstank. Det anslåtte molforhold mellom aluminium (fra tilsatt trietylaluminium) og titan som forelå i katalysatoren, var ca. 3:2,2. Denne TEA-forbehandlede katalysator skal heretter betegnes som katalysator A.

En annen katalysator ble fremstilt ved omsetning av tørt magnesiumklorid med titantetraetoksid i et hydrokarbonfortynningsmiddel og deretter omsetning av blandingen med etylaluminiumsesquiklorid for fremstilling av et faststoff. Etylenprepolymer ble deretter dannet på faststoffet. En hydrokarbonoppslemming av den resulterende prepolymeriserte katalysator ble deretter bragt i berøring med trietylaluminium (TEA) for å gi en preaktivert, prepolymerisert katalysator. Denne katalysator skal betegnes som katalysator B.

Eksempel II

Pilotanleggforsøk med den TEA-forbehandlede katalysator B i henhold til oppfinnelsen ble utført ved reduserte trietylaluminiumnivåer i en kretsreaktor. Dette er en av de katalysatorer som ble fremstilt ved bruk av etylaluminiumsesquiklorid snarere enn etylaluminiumdiklorid. En oppsummering av fire oppfinnellesforsøk rettet mot produksjonen av polyetylen er angitt i tabell I. Nivåene av TEA i kretsreaktoren for forsøk 1, 2, 3 og 4 var henholdsvis 22, 10, 5 og 5 ppm. Det normale nivå av TEA som er nødvendig i en kretsreaktor med ubehandlet

katalysator, er mye høyere, nemlig i området 25-150 ppm TEA. Med en ubehandlet katalysator forårsaker bruk av TEA ved nivåer på under 25 ppm tilgrising av kretsreaktoren.

Pilotanleggforsøk ble utført i en væskefull kretsreaktor på 87 l inneholdende isobutan som fortynningsmiddel. Utløpsstrømmen ble fra tid til annen tatt ut fra reaktoren og ført til et hurtigfordampningskammer hvor polymeren ble utvunnet, tørket og siktet. Fortynningsmiddel ble fra tid til annen matet til reaktoren sammen med katalysator og sammen med en fortynnet oppløsning av trietylaluminium i n-heksan for å opprettholde de ønskede nivåer av TEA og produktivitet. Hydrogen ble anvendt som et molekylvektmodifiserende middel for polymeren. Sirkulasjonen i reaktoren ble oppnådd ved bruk av en agitator som ble drevet ved 1850 omdr./min i hvert forsøk. Reaktortemperaturen i forsøkene 1, 2, 3 og 4 var 82,2°C. For å lette innmatingen av den forbehandlede katalysator gjennom standard kuleventil-innmaterer ble den TEA-forbehandlede katalysator fortynnet med 5 deler kalsinert (200-300°C) silika pr. del katalysator.

Det henvises nå til forsøk 1, 2, 3 og 4 i tabell I hvor det kan ses at ved oppstartning var TEA-nivået i kretsreaktoren 22 ppm (forsøk 1) og ingen tilgrising av reaktoren ble observert. Etter at reaktoren hadde stabilisert seg (lined out), ble TEA-nivået redusert til 10 ppm og der var fortsatt ikke noe tilgrisingsproblem (forsøk 2). I forsøk 3 og 4 ble TEA-nivået ytterligere redusert til 5 ppm TEA og ingen tilgrising kunne påvises. Den samlede driftstid representert ved forsøk 1-4 i tabell I var to dager, dvs. disse forsøk representerer to dager med kontinuerlig drift i pilotanlegget med den ifølge

Tabell I
2-dagers kontinuerlige polyetylenforsøk
i pilotanlegg med TEA-forbehandlet katalysator

	<u>Forsøk</u> <u>1</u>	<u>Forsøk</u> <u>2</u>	<u>Forsøk</u> <u>3</u>	<u>Forsøk</u> <u>4</u>
Hydrogenkonsentrasjon (molprosent)	1,35	1,50	2,23	2,14
H ₂ /C ₂ [≡] molforhold	0,18	0,20	0,29	0,28
Trietylaluminium (ppm)	22	10	5	5
Polymerens smelteindeks	4,2	5,9	7,4	11,5
HLMI/MI ^a	35	36	38	37
Polymerens tetthet (g/ml)	0,967	0,968	0,968	0,970
Bøyemodul, MPa	1720	1800	1790	1830
Produktivitet (g polymer/g kataly- sator/h) (eksklusiv silika)	26,320	18,870	22,730	17,860
Polymerens romvekt (g/ml)	398	410	414	421

^aHLMI/MI betyr smelteindeks ved høy belastning/smelteindeks

oppfinnelsen TEA-forbehandlede katalysator ved reduserte nivåer av TEA i kretsreaktoren under hvilket tidsrom ingen tilgrising av reaktoren kunne påvises.

Andre parametre i tabell I synes ikke å være betydelig endret ved de lavere TEA-nivåer. Aktiviteten av katalysatoren var forholdsvis konstant. Da hydrogenkonsentrasjonen ble øket i løpet av serien, ville man vente en liten reduksjon i aktiviteten. De økende nivåer av hydrogen ville på samme måte forårsake økninger i smelteindeksen. Bredden på molekylvektfordelingen som gjenspeiles ved HLMI/MI-verdiene, var stort sett konstant. De relativt høyere HLMI/MI-verdier ble mest sannsynlig forårsaket av den forholdsvis lave reaktor-

temperatur ($82,2^{\circ}\text{C}$) snarere enn de lavere TEA-nivåer. Verdier for bøyemodul og romvekt endret seg ikke med TEA-nivået. Generelt sett reagerte ikke systemet negativt på de reduserte nivåer av TEA.

Eksempel III

Resultatene av pilotanleggforsøk som dekker tre dagers kontinuerlig drift ved bruk av katalysator A er oppsummert i tabell II. For å lette innmatningen av den ifølge oppfinnelsen forbehandlede katalysator ble den TEA-forbehandlede katalysator fortynnet med silika kalsinert ved 600°C . Den eksakte fortynningshastighet var ikke kjent, men ble ansett å ligge i området 3-5 vektdeler silika pr. vektdel katalysator A. Reaktor-temperaturen i forsøk 5, 6, 7, 8, 9 og 10 var $87,8^{\circ}\text{C}$. TEA-nivåene i disse forsøk var henholdsvis 11, 10, 10, 12, 9 og 8 ppm.

Det henvises nå til forsøk 5, 6, 7, 8, 9 og 10 i tabell II hvor det kan ses at TEA-nivået i reaktoren ved oppstartning var 11 ppm og varierte mellom 8 ppm og 12 ppm over en tre dagers periode med kontinuerlig drift. I løpet av denne periode var der ingen påviselige tilgrisingsproblemer, og aktiviteten var stort sett uendret.

Tabell II

3-dagers kontinuerlige kopolymerharpiks-forsøk i pilotanlegg med TEA-forbeholdet katalysator

	Forsøk 5	Forsøk 6	Forsøk 7	Forsøk 8	Forsøk 9	Forsøk 10
Hydrogenkonsentrasjon (molprosent)	1,56	1,53	1,57	1,37	1,64	2,18
H ₂ /C ₂ = molforhold	0,18	0,21	0,21	0,17	0,21	0,29
Trietylaluminium (ppm)	11	10	10	12	9	8
1-heksen, vekt-% av etylen	0	3,3	3,4	15,0	14,9	14,9
Polymerens smelteindeks	4,2	15,2	18,2	14,5	19,7	27,2
H _{LMI} /MI ^a	37	29	18	21	42	30
Polymerens tetthet (g/ml)	0,968	0,967	0,966	0,960	0,960	0,961
Bøyemodul, MPa	1689	1770	1671	1515	1472	1563
Produktivitet (g polymer/ g katalysator/h) (innbefattet silika)	2040	2040	2040	2080	1520	1890
Polymerens romvekt (g/ml)	370	376	381	354	365	392

^aH_{LMI}/MI betyr smelteindeks ved høy belastning/smelteindeks

178732

Det henvises nå til forsøk 6, 7, 8, 9 og 10 hvor virkningen av tilsetning av 1-heksen til reaktoren kan ses. Generelt øket smelteindeksen etter hvert som 1-heksenet ble øket. Tettheten avtok med økende 1-heksen og bøyemodulen avtok som ventet. De noe lavere verdier for HLMI/MI var høyst sannsynlig forårsaket av de høyere reaktortemperaturer som ble anvendt i forsøkene 6-10. Romvekten forble forholdsvis konstant ved de lavere TEA-nivåer.

Resultatene i tabell II viser at den ifølge oppfinnelsen TEA-forbehandlede katalysator tillater bruken av lavere nivåer av TEA i kretsreaktoren i løpet av kopolymerisasjonen av etylen og 1-heksen. Ingen tilgrising av reaktoren kunne påvises i løpet av 3 dager med kontinuerlig drift.

Eksempel IV

Resultatene av pilotanleggforsøk basert på fem dagers kontinuerlig drift ved bruk av katalysator A er angitt i tabell III. For å lette innmating av den ifølge oppfinnelsen forbehandlede katalysator ble den TEA-forbehandlede katalysator fortynnet med silika som var kalsinert ved 600°C. Igjen ble fortynningen foretatt med en hastighet på 3-5 vektdeler silika pr. vektdel katalysator A. Reaktortemperaturene i forsøkene 11, 12, 13, 14, 15 og 16 var henholdsvis 82,2, 83,3, 87,2, 88,3, 88,3 og 88,3. TEA-nivåene i disse forsøk var henholdsvis 9, 5, 5, 4, 2 og 2 ppm.

Ved henvisning til forsøkene 11, 12, 13, 14, 15 og 16 i tabell III kan det ses at TEA-nivået i reaktoren ved oppstartning var 9 ppm og ble gradvis redusert ned til 2 ppm over en 5-dagers periode med kontinuerlig drift. I løpet av denne periode var der ikke noe påviselig tilgrisingsproblem, og aktiviteten var stort sett uforandret.

Tabell III

5-dagers kontinuerlige kopolymerharpiks-forsøk i pilotanlegg med TEA-forbehandlet katalysator

	Forsøk 11	Forsøk 12	Forsøk 13	Forsøk 14	Forsøk 15	Forsøk 16
Hydrogenkonsentrasjon (molprosent)	1,95	1,99	2,05	2,06	1,97	2,09
H ₂ /C ₂ [≡] molforhold	0,24	0,26	0,27	0,31	0,25	0,27
Trietylaluminium (ppm)	9	5	5	4	2	2
1-heksen, vekt-% av etylen	14,4	14,8	14,9	15,3	15,8	6,6
Polymerens smelteindeks	38	42,2	64	118,7	59,9	34
HLM/MI ^a	24	ITb	15	ITb	ITb	ITb
Polymerens tetthet (g/ml)	0,960	0,959	0,960	0,959	0,958	0,962
Bøyemodul, MPa	1544	ITb	1498	ITb	ITb	ITb
Produktivitet (g polymer/ g katalysator/h) (innbefattet silika)	3640	3610	4650	3030	3130	3450
Polymerens romvekt (g/ml)	397	403	422	422	421	418

^aHLM/MI betyr smelteindeks ved høy belastning/smelteindeks

^bIT betyr: ikke tilgjengelig

178732

De generelle kommentarer i forbindelse med det tidligere eksempel med hensyn til resultatene angitt i tabell II gjelder også for resultatene vist i tabell III. Det skal bemerkes at ved reduksjon av TEA-nivået i reaktorkretsen til 0,5 ppm avtok aktiviteten kraftig og driften ble avsluttet.

Da det samlede fall i tetthet var lite, i betraktning av den forholdsvis store mengde 1-heksen som forelå, kan man trekke den konklusjon at TEA-behandlingen ikke i betydelig grad virket inn på komonomerinnlemmelsen, selv ved lavere reaktortemperaturer. Det er bemerkelsesverdig at i forsøk 14 f.eks., med meget høyt nivå av hydrogen og meget høyt nivå av 1-heksen, var smelteindeksen meget høy, nemlig 118,7.

Eksempel V

Resultatene av pilotanleggforsøk basert på 10 dager med kontinuerlig drift ved bruk av silikafortynnet katalysator B er angitt i tabell IV. Forsøkene 17, 18, 19 og 20 angår en første type kopolymerharpiks, mens forsøkene 21, 22 og 23 angår en forskjellig type kopolymerharpiks. Høye reaktortemperaturer ble anvendt for å kopiere de betingelser som rutinemessig anvendes med en ubehandlet katalysator. Reaktortemperaturen som ble anvendt i forsøkene 17, 18, 19 og 20, var 101,7°C, mens reaktortemperaturene i forsøkene 21, 22 og 23 var henholdsvis 96,1, 96,1 og 92,8°C.

Det henvises nå til forsøk 17, 18, 19 og 20 i tabell IV, hvor det kan ses at TEA-nivåene i reaktoren for produksjon av en av Phillips kopolymerene i industriell målestokk var henholdsvis 10, 10, 10 og 5 ppm. I forsøk 21, 22 og 23 for produksjonen av den andre Phillips kopolymer i industriell målestokk var TEA-nivået i reaktoren 5 ppm. Da høyere temperaturer ble anvendt i disse forsøk i forhold til kopolymerforsøkene i henhold til tabell II og tabell III i de tidligere eksempler, var romvektene høyere. Andre reaksjonsparametre og polymeregenskaper

Tabell IV

10-dagers kontinuerlige kopolymerharpiks-forsøk i pilotanlegg med TEA-forbehandlet katalysator

	Forsøk 17	Forsøk 18	Forsøk 19	Forsøk 20	Forsøk 21	Forsøk 22	Forsøk 23
Hydrogenkonsentrasjon (molprosent)	1,0	0,86	0,86	0,92	0,48	0,55	0,05
H ₂ /C ₂ ⁼ molforhold	0,14	0,14	0,14	0,15	0,08	0,09	0,09
Trietylaluminium (ppm)	10	10	10	5	5	5	5
1-heksen, vekt-% av etylen	0,21	0,25	0,27	0,29	1,07	1,15	1,27
Polymerens smelteindeks	24	19	19	17	6	8	9
HLM/MI ^a	14	26	15	25	16	27	28
Polymerens tetthet (g/ml)	0,958	0,954	0,957	0,957	0,945	0,944	0,944
Produktivitet (g polymer/ g katalysator/h) (innbefattet silika)	5000	3510	3570	3080	4170	4000	4000
Polymerens romvekt (g/ml)	465	466	469	472	414	421	402

^aHLM/MI betyr smelteindeks ved høy belastning/smelteindeks

var lignende den vanlige teknologi som anvendes for fremstilling av disse kopolymerer med ubehandlet katalysator og høyere TEA-nivåer i kretsreaktoren.

Resultatene i tabell IV viser virkningsfullheten av den TEA-behandlede katalysator når det gjelder å skaffe systemer som produserer kvalitetskopolymer ved reduserte TEA-nivåer i kretsreaktoren. Disse systemer var også frie for tilgrisingsproblemer i løpet av en kontinuerlig driftsperiode på 10 dager.

Eksempel VI

En titanholdig katalysator for bruk i industriell målestokk ble evaluert. Katalysatoren var fremstilt ved at titantetraetoksid ble bragt i berøring med magnesiumdiklorid for oppnåelse av en oppløsning, deretter ble oppløsningen bragt i berøring med aluminiumsesquihalogenid for oppnåelse av en bunnfelling. Dette ble bragt i berøring med etylen for dannelselse av en prepolymer, og deretter ble det prepolymeriserte faststoff bragt i berøring med $TiCl_4$, fulgt av en rekke hydrokarbonvaskinger for å fjerne oppløselige titankomponenter. Det er blitt observert at selv om en rekke hydrokarbonvaskinger anvendes i slike katalysatorfremstillinger, øker nivået av oppløselige titankomponenter etter hvert som katalysatoren eldnes.

Fem separate porsjoner av den industrielle katalysator ble underkastet behandling med trietylaluminium under forskjellige betingelser for å evaluere virkningen. I hvert tilfelle ble 1,6 kg av den faste katalysator i en heksanoppslemming matet inn i en reaktor. Etter blanding i 10 min ble en 15 vektprosent trietylaluminium-heptanoppløsning matet til reaktoren. Oppslemmingen ble deretter bragt på den valgte reaksjonstemperatur og blandet i 2 h. Deretter ble det resulterende faststoff vasket fem ganger med heksan. De variable i katalysatorforbehandlingen er angitt i tabell V.

Tabell V
Katalysator-forbehandlingsbetingelser

<u>Katalysator</u>	<u>TEA- oppløsning (kg)</u>	<u>Reaksjons- temperatur (°C)</u>
C	2,27	60
D	0,23	60
E	0,23	20
F	2,27	20
G	1,25	40

Heksanoppløsninger av hver av katalysatorene og av den opprinnelige ubehandlede industrielle sammenligningskatalysator ble underkastet analytiske undersøkelser for å bestemme de relative mengder av oppløselige titankomponenter. Resultatene er angitt i tabell VI.

Tabell VI
Analytiske resultater

<u>Kataly- sator</u>	<u>Supernatantvæske (ppm)</u>				<u>Tørket katalysator (vekt-%)</u>		
	<u>Farge</u>	<u>Al</u>	<u>Ti</u>	<u>Mg</u>	<u>Al</u>	<u>Ti</u>	<u>Mg</u>
C	sort	95,0	1,8	0,5	5,8	12,8	7,2
D	lys brun	0,2	4,5	0,1	2,3	14,1	7,4
E	lys brun	<0,1	0,3	<0,1	2,4	14,0	7,6
F	sort	92,6	0,2	<0,1	5,2	12,8	6,9
G	mørk brun	24,0	<0,1	<0,1	4,2	13,0	6,7
Sammen- lign.	lys brun	0,2	>1699,1	0,2	1,6	14,0	7,4

Behandling av sammenligningskatalysator-oppslemmingen med TEA ved forskjellige konsentrasjoner og temperaturer førte til nivåer av oppløselig titan på under 5 ppm i alle tilfeller.

Eksempel VII

Virkningen av de TEA-behandlede katalysatorer ifølge eksempel VI i polymerisasjonen ble deretter sammenlignet med virkningen av den ubehandlede sammenligningskatalysator.

En reaktor med en kapasitet på 3,78 l ble brukt for polymerisasjonen. Reaktoren ble gjort klar for hvert polymerisasjonsforsøk ved tilsetning av ca. 1 l isobutan, oppvarming til 110°C i 1 h, drenering av reaktoren og deretter spyling av denne med nitrogenfritt isobutan. Katalysatoroppslemming og TEA-kokatalysator ble satt til reaktoren. Reaktoren ble forseglet og hydrogen tilsatt. Ca. 2 l isobutan ble ført ved hjelp av trykk inn i reaktoren. Etylen ble deretter matet til reaktoren kontinuerlig over en periode på 1 h slik at et konstant trykk ble oppnådd. Ved slutten av denne time ble etylenstrømmen stanset og reaktoren ble utluftet. Polymeren ble samlet opp, vakuumbørstet ved 60°C og veid.

Polymerisasjonene ble kjørt i 1,1 kg isotuban, 90 g 1-heksen og 0,5 ml 15 vektprosent trietylaluminium i n-heptan ved 90°C og et samlet overtrykk på 2,23 MPa i 1 h. Hydrogenet ble matet inn i reaktoren i en målt mengde svarende til 172 kPa fra en 2,25 liters beholder. Molforholdene for reaktantene var 0,7 heksen/etylen og 0,05 hydrogen/etylen ved en etylenkonsentrasjon på ca. 7 molprosent. Resultatene er angitt i tabell VII.

Dataene viser at produktiviteten og polymermolekylvektene var litt redusert ved TEA-behandlingen. Skjærforholdene, fluffromvektene og tettheten av polymerene var ikke i særlig grad påvirket av behandlingen. TEA-behandlingen reduserte således nivåene av oppløselig titan av katalysatoren uten noen betydelig ugunstig virkning på den polymer som ble dannet eller katalysatorens ytelse. Ved å redusere hydrogennivåene burde det være mulig å øke molekylvektene og produktivitetene til verdier som ligger meget nær de som oppnås med den ubehandlede sammenligningskatalysator.

Tabell VIIProduktivitet (kg/g/h)

<u>For- søk</u>	<u>Kata- lys- sator</u>	<u>Fra kata- lysator- vekt</u>	<u>Fra Ti-ana- lyser</u>	<u>MI (g/10 min)</u>	<u>HLMI/ MI- forhold</u>	<u>Tett- het (g/ml)</u>
24	C	24	18	1,26	27,3	0,9429
25	D	23	20	1,68	27,4	0,9443
26	E	25	23	1,65	27,4	0,9435
27	F	21	18	1,62	27,0	0,9433
28	G	24	25	1,39	27,6	0,9440
29	Sam.lign.	26	23 (25) ^b	1,16	30,7	0,9439

(a) Fluff-romvekter lå kun i området 237-246 g/ml.

(b) Beregnet under korrigerings for Ti i oppløsning.

Eksempel VIII

En annen rekke polymerisasjoner ble utført ved bruk av de forskjellige TEA-forbehandlede katalysatorer og sammenlig-
ningskatalysatoren for å bestemme hvorvidt TEA-forbehandlingen
ville påvirke den type findelt polymermateriale som ble
produsert. Polymerisasjonene ble kjørt i 1,1 kg isobutan ved
100°C og et samlet trykk på 3,45 MPa i 1 h. Trietylaluminium,
0,5 ml av 15 vektprosent oppløsning i n-heptan, som kokatalysa-
tor ble anvendt. Hydrogen ved 911 kPa fra en 2,25 liters
beholder, var i reaktoren. Hydrogen/etylen-molforholdet var
0,36 ved 6,05 molprosent etylen. Resultatene er angitt i tabell
VIII.

Dataene viser at TEA-forbehandlingen ikke har noen betydelig
ugunstig virkning på findelt polymermateriale.

Eksempel IX

En annen serie polymerisasjoner ble utført for å evaluere den

Tabell VIII

<u>Forsøk mesh)</u>	<u>Kata- lysator</u>	<u>Fra kata- lysator- vekt</u>	<u>Fra Ti- analyser</u>	<u>MI (g/10 min)</u>	<u>Findelt materiale (% - 100</u>
30	C	12	9	109	2,98
31	D	11	12	161	2,50
32	E	15	13	121	2,38
33	F	11	9	147	3,75
34	G	11	8	207	2,50
35	Sammenlign.	11	8(a)	192	2,29

(a) Beregnet under korrigerings for Ti i oppløsning.

TEA-forbehandlede katalysator G ved forskjellige kokatalysatornivåer i kopolymerisasjonen av etylen og 1-heksen. Polymerisasjonene ble kjørt i 1,1 kg isobutan, 90 g 1-heksan og forskjellige nivåer av 15 vektprosent trietylaluminium i n-heptan ved 90°C og 2,24 MPa samlet overtrykk i 1 h. Hydrogen, 1,73 kPa fra en 2,25 liters beholder, var også i reaktoren. Molforholdene for reaktantene var 0,7 heksen/etylen og 0,05 hydrogen/etylen ved en etylenkonsentrasjon på ca. 7 molprosent. Resultatene er angitt i tabell IX.

Dataene viser at i reaktorer av pottetypen i laboratorieskala ble produktiviteten i kopolymerisasjonen redusert etter hvert som nivået av TEA-kokatalysatoren ble redusert. Virkningen på produktiviteten er tilsynelatende tydeligere i laboratoriereaktoren enn i en kretsreaktor.

Eksempel X

En annen serie katalysatorer ble fremstilt for å evaluere virkningene av andre organometalliske reduksjonsmidler.

Tabell IX

For- søk	Trietylaluminium ^(b) (ml)	(ppm) ^(c)	Produk- tivitet (kg/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI/MI- forhold
36	3,0	286	10,0	3,78	27,4
37	1,5	143	10,8	2,52	26,2
38	0,5	48	25,0	1,39	27,6
39	0,5	48	21,3	1,74	28,3
40	0,25	24	14,4	0,99	30,7
41	0,15	15	3,9	1,19	26,8
42	0,10	10	IB(a)	IB	IB

(a) IB = ikke bestemt.

(b) TEA var 15 vektprosent i n-heptan (tetthet = 0,70 g/ml).

(c) ppm basert på isobutan.

Sammenligningskatalysatoren ble fremstilt ved dannelsen av en oppløsning av titantetraetoksid og magnesiumklorid. Oppløsningen ble bragt i berøring med etylaluminiumdiklorid for oppnåelse av en bunnfelling. Etylen ble polymerisert på det bunnfelte materiale for dannelsen av en prepolymer. Det resulterende faststoff ble deretter vasket med $TiCl_4$ og deretter med en rekke hydrokarbonvaskinger.

Separate porsjoner av den resulterende sammenligningskatalysator oppslemmet i hydrokarbon ble bragt i berøring med forskjellige reduksjonsmidler, nemlig trietylaluminium, dietylaluminium, trietylbor, dietylzink, n-butyllitium og Magala (en blanding av dibutylmagnesium og trietylaluminium).

Virkningene av de forskjellige katalysatorer i polymerisasjonen av etylen ble deretter sammenlignet. Polymerisasjonene ble utført på stort sett samme måte som de som er beskrevet i eksempel VII. De variable og resultatene er angitt i tabell X.

Tabell X

<u>For- søk</u>	<u>TEA (ml)</u>	<u>Hydrogen (kPa)</u>	<u>Produk- tivitet (kg/g/h)</u>	<u>MI (g/10 min)</u>	<u>HLMI/MI</u>
Sammenlignings-katalysator					
43	0,1	311	6,0	0,48	36,4
44	0,25	345	20,7	1,02	29,5
45	0,5	311	33,6	1,35	29,7
46	1,0	311	41,2	1,24	29,7
47	2,0	242	41,2	1,28	31,8
48	4,0	242	43,1	1,32	31,5
49	6,0	207	39,5	1,20	30,0
TEA-behandlet katalysator					
50	0,1	276	14,3	0,65	34,5
51	0,25	276	21,4	0,65	30,9
52	0,5	276	27,8	1,47	24,6
53	1,0	276	36,0	1,26	29,8
DEAC-behandlet katalysator					
54	0,05	276	2,0	---	---
55	0,1	276	34,4	0,89	32,6
56	0,25	276	66,6	1,57	29,6
57	0,5	276	53,8	2,06	27,6
58	1,0	276	57,5	1,93	28,2
TEB-behandlet katalysator					
59	0,5	311	51,4	1,98	28,2
DEZ-behandlet katalysator					
60	0,5	311	33,8	1,58	28,8
Magala-behandlet katalysator					
61	0,5	311	22,1	2,0	27,8
Butyllitium-behandlet katalysator					
62	0,5	311	37,6	0,89	37,8

I tabell X angir en strek at ingen bestemmelse ble utført. Resultatene i tabell X viser at en partikkelformet titankatalysator som inneholder oppløselige titankomponenter kan behandles

effektivt med et vidt område organometalliske reduksjonsmidler. Det skal bemerkes at i mange tilfeller var produktiviteten for katalysatoren behandlet med det organometalliske reduksjonsmiddel høyere enn for sammenligningskatalysatoren ved et gitt nivå av kokatalysator. Spesielt bemerkelsesverdige er de trietylbor- og dietylaluminiumklorid-behandlede katalysatorer.

PATENTKRAV:

1. Fast partikkelformet alkenpolymerisasjonskatalysator, karakterisert ved at den er blitt oppnådd ved
 - (1) å omsette et titanalkoksid og et magnesiumdihalogenid i en egnet væske for å danne en oppløsning;
 - (2) deretter å omsette oppløsningen med et bunnfellingsmiddel valgt fra organometalliske forbindelser, i hvilke metallet er valgt fra gruppene I-III i det periodiske system, metallhalogenider og oksygenholdige halogenider av elementer valgt fra gruppene IIIA, IVA, IVB, VA og VB i det periodiske system, hydrogenhalogenider og organiske syrehalogenider for å oppnå et bunnfall,
 - (3) å bringe bunnfallet i berøring med et alken under betingelser som medfører at det dannes et prepolymerisert faststoff,
 - (4) å bringe det resulterende polymeriserte faststoffet i kontakt med titantetraklorid,
 - (5) deretter å bringe det titanbehandlede polymeriserte faststoff i berøring med et organometallisk reduksjonsmiddel, og
 - (6) utvinning av det resulterende faststoff fra reaksjonsblandingen.

2. Fremgangsmåte til fremstilling av en fast partikkelformet alkenpolymerisasjonskatalysator, karakterisert ved at den omfatter;
 - (1) å omsette et titanalkoksid og et magnesiumdihalogenid i en egnet væske for å danne en oppløsning;
 - (2) deretter å omsette oppløsningen med et bunnfellingsmiddel valgt fra organometalliske forbindelser, i hvilke metallet er valgt fra gruppene I-III i det periodiske system, metallhalogenider og oksygenholdige halogenider av elementer valgt fra gruppene IIIA, IVA, IVB, VA og VB i det periodiske system, hydrogenhalogenider og organiske syrehalogenider for å oppnå et bunnfall,

- (3) å bringe bunnfallet i berøring med et alken under betingelser som medfører at det dannes et prepolymerisert faststoff,
- (4) å bringe det resulterende polymeriserte faststoffet i kontakt med titantetraklorid,
- (5) deretter å bringe det titanbehandlede polymeriserte faststoff i berøring med et organometallisk reduksjonsmiddel, og
- (6) utvinning av det resulterende faststoff fra reaksjonsblandingen.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, karakterisert ved at etter det titanbehandlede prepolymeriserte faststoff er bragt i berøring med reduksjonsmiddelet, blir det resulterende faststoffet vasket med en hydrogenkarbonvæske minst én gang og den resulterende vaskede faststoffkatalysator blir adskilt fra vaskevæskan.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 2 eller 3, karakterisert ved at det organometalliske reduksjonsmiddel er valgt fra hydrokarbylaluminiumforbindelser, hydrokarbylborforbindelser, hydrokarbylalkali- eller jordalkalimetallforbindelser og hydrokarbylzinkforbindelser.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 4, karakterisert ved at det organometalliske reduksjonsmiddel er valgt fra trialkylaluminiumforbindelser, fortrinnsvis trietylaluminium.

6. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 2-5, karakterisert ved at katalysatoren er fremstilt ved å omsette et titanalkoksid, i hvilket alkylgruppene inneholder 1-10 karbonatomer hver, og magnesiumdichlorid i en egnet væske for å danne en oppløsning og et organoaluminiumhalogenid blir brukt som bunnfellingmiddel.

7. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 2-6, karakterisert ved at titanalkoksidet er titantetraetoksid.
8. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 2-7, karakterisert ved at bunnfellingsmiddelet blir valgt fra hydrokarbylaluminiumsesquihalogenider og hydrokarbylaluminiumdihalogenider.
9. Fremgangsmåte til polymerisasjon av alkener under partikkeldannende polymerisasjonsbetingelser, karakterisert ved at den omfatter å bringe alkenet i berøring med en katalysator og en kokatalysator i en fortynner, hvor katalysatoren er blitt fremstilt ved;
- (1) å omsette et titanalkoksid og et magnesiumdihalogenid i en egnet væske for å danne en oppløsning;
 - (2) deretter å omsette oppløsningen med et utfellingsmiddel valgt fra organometalliske forbindelser, i hvilke metallet er valgt fra gruppene I-III i det periodiske systemet, metallhalogenidene og oksygenholdige halogenider av elementer valgt fra gruppene IIIA, IVA, IVB, VA og VB i det periodiske system, hydrogenhalogenid og organiske syrehalogenider for å oppnå et bunnfall,
 - (3) å bringe bunnfallet i berøring med et alken under betingelser som medfører at det dannes et prepolymerisert faststoff,
 - (4) å bringe det resulterende prepolymeriserte faststoffet i berøring med titantetraklorid, og
 - (5) deretter å bringe det titanbehandlede polymeriserte faststoffet i berøring med et organometallisk reduksjonsmiddel og utvinning av det resulterende faststoffet fra reaksjonsblandingen før dens innføring i polymerisasjonssonen.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 9, karakterisert ved at etter det titanbehandlede prepolymeriserte faststoffet er bragt i berøring med reduksjonsmiddelet, blir det resulterende faststoffet vasket med en hydrokarbonvæske minst én gang og den resulterende, vaskede faststoffkatalysator blir adskilt fra vaskevæsken før innføring av faststoffkatalysatoren inn i polymerisasjonssonen.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 9 eller 10, karakterisert ved at polymerisasjonen blir utført i en kontinuerlig kretsreaktor.

12. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 9-11, karakterisert ved at det organometalliske reduksjonsmiddel er valgt fra hydrokarbylaluminiumforbindelser, hydrokarbylborforbindelser, hydrokarbylalkali- eller jordalkalimetallforbindelser og hydrokarbylzinkforbindelser.

13. Fremgangsmåte som angitt i krav 12, karakterisert ved at det organometalliske reduksjonsmiddel er valgt fra trialkylaluminiumforbindelser, fortrinnsvis trietylaluminium.

14. Fremgangsmåte som angitt i kravene 9-13, karakterisert ved at katalysatoren inneholder 1-10 vektprosent alkenprepolymer.

15. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 9-14, karakterisert ved at katalysatoren blir fremstilt ved å omsette et titanalkoksid, i hvilken alkylgruppen inneholder 1-10 karbonatomer hver, og magnesiumdiklorid i en egnet væske for å danne en oppløsning og et organoaluminiumhalogenid blir brukt som bunnfellingmiddel.

16. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 9-15, karakterisert ved at titanalkoksidet er titantetraetoksid.

17. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 9-16, karakterisert ved at bunnfellingsmiddelet er valgt fra hydrokarbylaluminiumsesquihalogenider og hydrokarbylaluminiumdihalogenider.

18. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 9-17, karakterisert ved at prepolymeren er dannet fra etylen.

19. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 9-18, karakterisert ved at kokatalysatoren er tilstede i en mengde på mindre enn ca. 25 vektdeler pr. million regnet på vekten av væskepolymerisasjonsfortynningsmiddelet.

20. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 9-19, karakterisert ved at kokatalysatoren omfatter trietylaluminium.