



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 162159

(51) Int. Cl.⁸ C 08 F 210/16, C 08 F 4/62

(21) Patentsøknad nr.	833166	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	05.09.83	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	05.09.83	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	08.03.84
		(44) Utlegningsdag	07.08.89
(71)(73) Soker/Patenthaver	BP CHIMIE S.A., Tour Neptune, La Défense 1, 20 Place de Seine, F-92400 Courbevoie, Frankrike.	(72) Oppfinner	FREDERIC MORTEROL, Lavera, JEAN LOUIS VIDAL, Martigues, Frankrike.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 07.09.82, FR, nr. 8215162.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE FOR FREMSTILLING
AV KOPOLYMERER AV ETYLEN OG
HEKSEN-1 OG KOPOLYMERER OPPNÅDD
DERVED.**

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fremstilling av kopolymerer av etylen og heksen-1 med en densitet på mellom 0,90 og 0,910, som omfatter kopolymeriseringen av etylen og heksen-1 i gassfase ved hjelp av et fluidisert sjikt i nærvær av et katalysatorsystem som omfatter på den ene side av ko-katalysator som består av minst en organometallisk forbindelse av et metall fra gruppene II og III i grunnstoffenes periodiske system, og på den annen side en båret katalysator som omfatter en spesiell bærer basert vesentlig på magnesiumklorid og eventuelt aluminiumklorid, på hvilken bærer det er blitt utfelt et derivat av et overgangsmetall fra gruppene IV, V og VI i grunnstoffenes periodiske system.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off. skrift nr. 2943380,
Britisk (GB) patentsøknad, publ. nr. 2093047,
USA (US) patent nr. 4111835.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av kopolymerer av etylen og heksen-1 med en densitet mellom 0,910 og 0,940 g/cm³, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at den omfatter en kopolymerisering av etylen og heksen-1 i gassformet tilstand i blanding med en inert gass som nitrogen, metan eller etan og eventuelt med hydrogen, hvor den gassformede blanding sirkulerer fra bunn til topp med en hastighet fra 40 til 80 cm/sekund gjennom et fluidisert lag av kopolymerpartikler som dannes og holdes i den fluidiserte tilstand kun ved hjelp av den stigende gassformede blanding, hvor kopolymeriseringen utføres ved en temperatur mellom 50 og 90°C i nærvær av et katalysator-system som på den ene side omfatter en kokatalysatorkomponent bestående av minst en organo-metallforbindelse av et metall fra gruppene II og III i det periodiske system, særlig aluminium, og på den annen side omfatter en katalysator-komponent i form av en bærer hovedsakelig basert på (a) et magnesiumklorid og eventuelt et aluminiumklorid med et atomforhold Cl : (Mg + 3/2 Al) litt mindre enn 2 og inneholdende produkter med Mg -C binding, og (b) en elektrondonorforbindelse, idet bæreren består av partikler med kuleform og har en vektmidlere diameter mellom 10 og 100 μ m og en partikkelstørrelsesfordeling slik at forholdet D_m/D_n mellom den vektmidlere diameter, D_m , og den antallsmidler diameter, D_n , for partiklene er høyst 3, på hvilken bærer det er utfelt et derivat av et overgangsmetall fra gruppene IV, V og VI i det periodiske system som er kjent for sine katalytiske egenskaper ved polymeriseringen og kopolymerisering av alfaolefiner, særlig titan, hvor det foretas en prepolymerisering av etylenet eller en pre-kopolymerisering av etylenet og et alfaolefin i nærvær av katalysatoren for å oppnå fra 0,1 til 500 g polymer eller kopolymer pr. mg-atom overgangsmetall, og hvor partialtrykkene (pp) for de forskjellige bestanddeler i den gassformede blanding er slik at:

- pp-heksen-1 er i området 0,05 MPa til 0,15 MPa,
- pp-heksen-1/pp-etylen er i området 0,15 til 0,5,
- pp-hydrogen/pp-etylen er i området 0,05 til 0,5,
- pp-inert gass/totalt trykk er i området 0,2 til 0,9.

162159

2

Oppfinnelsen vedrører også kopolymer oppnådd ved den nevnte fremgangsmåte og hvor heksen-1 utgjøres av 4-metylpenten-1, og det særegne ved denne kopolymer er at den har:

- (a) et innhold av enheter som stammer fra 4-metylpenten-1 på mellom 4 og 15 vekt%.
- (b) en densitet på mellom 0,910 og 0,940 g/cm³,
- (c) en romdensitet på mellom 0,35 og 0,45 g/cm³,
- (d) et nivå for umettethet på mindre enn 0,2 dobbeltbindinger pr. 1000 karbonatomer,
- (e) et enkelt smeltepunkt på mellom 116 og 128°C, bestemt ved differensialavsøkings-kalorimetrisk analyse etter gjenoppvarming til 200°C, avkjøling med en hastighet på 16°C pr. minutt og oppvarming med en hastighet på 16°C pr. minutt, og
- (f) en struktur med en liten mengde av langkjedeforgreninger slik at g^* er større enn eller lik 0,90, hvor g^* er forholdet η/η_1 , hvor η er grenseviskositeten for kopolymeren og η_1 er grenseviskositeten for et lineært polyetylen som har den samme vektsmidlere molekylvekt som nevnte kopolymer.

Det er tidligere kjent at man i løsning i et flytende hydro-karbon-medium kan fremstille kopolymerer av etylen og et α -olefin som inneholder mer enn 5 karbonatomer. Ved fremgangsmåter av denne type kreves det anvendelse av løsningsmidler, og de innebærer kompliserte operasjoner for å utvinne kopolymeren fra løsningen. Dessuten blir en ikke uvesentlig del av kopolymeren igjen oppløst i løsningsmidlet, hvilket vanskeliggjør utvinning og rensing av nevnte løsningsmiddel.

Det er også kjent at man i gassfase kan fremstille kopolymerer av etylen og høyere α -olefiner som inneholder mer enn 5 karbonatomer, hvor kopolymerene har en densitet mellom 0,900 og 0,940, idet kopolymeriseringen utføres i nærvær av et katalysatorsystem som omfatter en fast katalysator oppnådd ved pulverisering av en magnesium-forbindelse, så som magnesium-klorid, eller en forbindelse av et overgangsmetall. Med

henblikk på dens brede partikkel-størrelsesfordeling, så kan en katalysator av denne type ikke anvendes ved polymeriseringer utført i reaktorer med et fluidisert lag hvor fluidiserings-hastigheten er høy, for eksempel mellom 5 og 10 ganger den minimale fluidiserings-hastighet, uten å forårsake en betraktelig medføring av partikler fra det fluidiserte lag.

Det har også blitt foreslått en fremgangsmåte for kopolymerisering i gassfase av etylen og høyere α -olefiner som inneholder opptil 6 karbonatomer, ved hjelp av et fluidisert lag og i nærvær av et katalysatorsystem som omfatter en fast forbindelse av magnesium, titan og halogen, oppnådd ved å omsette fireverdige titan-forbindelser med en organo-magnesium-forbindelse (eller magnesium-metall) og et alkyl-halogenid. I henhold til denne fremgangsmåte forekommer kopolymeren under dens dannelse i det fluidiserte lag (spesielt når det anvendes høyere α -olefiner som inneholder mer enn 4 karbonatomer) i form av et pulver som er sammensatt av klebrige partikler, og dette begünstiger dannelse av agglomerater som er skadelige for en riktig drift av det fluidiserte lag.

Det er nå blitt funnet at det er mulig å unngå disse ulemper og uten vanskelighet ved kopolymerisering i gassfase ved hjelp av et fluidisert lag, å oppnå kopolymerer av etylen og heksen-1 som har en densitet mellom 0,910 og 0,940.

Partiklenes kuleform kan fordelaktig defineres ved det faktum at dersom D er den store akse og d er den lille akse for disse partikler, så er D/d ikke større enn 1,3, og videre er partikkel-størrelsesfordelingen til disse partikler slik at forholdet $D_m:D_n$ for den massemidlere diameter, D_m , og den antallsmidlere diameter, D_n , fordelaktig er mellom 1,1 og 2,5. Mer fordelaktig er partikkel-størrelsesfordelingen for disse partikler svært snever, og er slik at forholdet $D_m:D_n$ ligger

162159

4

mellom 1,1 og 1,5. Dessuten er det fordelaktig med et praktisk talt totalt fravær av partikler med diameter større enn $2 \times D_m$ eller mindre enn $0,2 \times D_m$. Partikkelstørrelsefordelingen er fordelaktig slik at mer enn 90 vekt% av partiklene ligger innen området $D_m \pm 10\%$. Partiklene kan ha en svakt ruglet overflate, så som overflaten av bringebær, men de har fortrinnsvis en svært glatt overflate. Det spesifikke overflateareal av partiklene er fordelaktig mellom ca. 20 og 60 m^2/g (BET), og densiteten til partiklene er fordelaktig mellom 1,6 og 2,2. Partiklene inneholder en liten andel av produkter med en Mg-C binding og atomforholdet $Cl/(Mg + 3/2 Al)$ er litt mindre enn 2. Partiklene inneholder en liten andel av en elektron-donor-forbindelse.

De således definerte bærere kan spesielt fremstilles ved omsetning av en organo-magnesium-forbindelse med en klorert organisk forbindelse i nærvær av en elektron-donor-forbindelse. Som organo-magnesium-forbindelse kan man velge enten et produkt med formelen R_1MgR_2 , eller et addisjonskompleks med formelen $R_1MgR_2 \cdot xAl(R_3)_3$, hvori R_1 , R_2 og R_3 i formlene er identiske eller forskjellige alkylradikaler som inneholder fra 2 til 12 karbonatomer, og x er mellom 0,001 og 10, fortrinnsvis mellom 0,01 og 2. Som klorert organisk forbindelse velger man et alkylklorid med formelen R_4Cl , hvor R_4 er et sekundært eller fortrinnsvis tertiært alkylradikal som inneholder fra 3 til 12 karbonatomer. Den anvendte elektron-donor-forbindelse er en organisk forbindelse som omfatter minst ett atom av oksygen, svovel, nitrogen og/eller fosfor. Den kan velges blant en stor mangfoldighet av produkter så som aminer, amider, fosfiner, sulfoksyder, sulfoner og etere. Blant elektron-donor-forbindelsene kan man spesielt velge et alifatisk eteroksyd med formelen R_5OR_6 , hvor R_5 og R_6 er identiske eller forskjellige alkylradikaler som inneholder fra 1 til 12 karbonatomer.

Dessuten skal de ulike komponenter som anvendes ved fremstillingen av bæreren, som definert ovenfor, benyttes under de følgende betingelser:

- Et mol-forhold R_4Cl/R_1MgR_2 som ligger mellom 1,5 og 2,5, og fortrinnsvis mellom 1,85 og 1,95.
- Et mol-forhold $R_4Cl/R_1MgR_2 \cdot xAl(R_3)_3$ som ligger mellom 1,5 $(1 + 3/2 \cdot x)$ og $2,5(1 + 3/2 \cdot x)$, og fortrinnsvis mellom 1,85 $(1 + 3/2 \cdot x)$ og $1,95(1 + 3/2 \cdot x)$.
- Et mol-forhold mellom elektron-donor-forbindelsen og organo-magnesium-forbindelsen (R_1MgR_2 eller $R_1MgR_2 \cdot xAl(R_3)_3$) som ligger mellom 0,01 og 2, og fortrinnsvis mellom 0,01 og 1.
- Omsetningen mellom organo-aluminium-forbindelsen og den klorerte organiske forbindelse skal foregå under omrøring i et flytende hydrokarbon ved en temperatur mellom 5 og $80^{\circ}C$, og spesielt mellom 35 og $80^{\circ}C$.

Fremstillingen av katalysatorene fra de således definerte bærere utføres ved utfelling på nevnte bærere av et derivat av et overgangsmetall fra gruppene IV, V og VI i grunnstoffenes periodiske system som er kjent for sine katalytiske egenskaper ved polymerisering og kopolymerisering av etylen og α -olefiner, spesielt en forbindelse av titan som har en valens som er mindre enn 4. Denne utfelling kan utføres i samsvar med kjente fremgangsmåter, men den utføres fordelaktig i samsvar med den følgende prosess:

- En reduisering av en titan-forbindelse i sin maksimale valens-tilstand, med formelen $Ti(OR_7)_{4-n}X_n$, hvor R_7 er en alkylgruppe inneholdende 2 til 6 karbonatomer, X er et klor- eller brom-atom og n er et helt tall eller en brøk fra 1 til 4, utføres ved hjelp av et reduksjonsmiddel valgt blant organo-magnesium-forbindelser med formelen R_8MgR_9 , hvor R_8 og R_9 er identiske eller forskjellige alkylgrupper inneholdende 2 til 12 karbonatomer, organo-sink-forbindelser med formelen $Zn(R_{10})_{(2-y)}X_y$, hvor R_{10} er en alkylgruppe som inneholder 2 til 12 karbonatomer, X er klor eller brom og y er null, 1 eller en brøk mellom 0 og 1, og organo-

162159

6

aluminium-forbindelser med formelen $Al(R_{11})_{(3-x)}X_x$, hvor R_{11} er en alkylgruppe som inneholder 2 til 12 karbonatomer, X er klor eller brom og x er null eller et helt tall eller en brøk som ikke er større enn 2.

- Utførelse av nevnte reduksjon skjer foretrukket i nærvær av en elektron-donor-forbindelse som velges blant en stor mangfoldighet av organiske forbindelser som omfatter minst ett atom av oksygen, svovel, nitrogen og/eller fosfor, så som for eksempel aminer, amider, fosfiner, sulfoksyder, sulfoner eller etere. Som elektron-donor-forbindelse kan man spesielt velge et alifatisk eteroksyd med formelen R_5OR_6 , hvor R_5 og R_6 er identiske eller forskjellige alkylgrupper som inneholder 1 til 12 karbonatomer.

- Anvendelse av relative molare mengder av de forskjellige forbindelser (bærer av magnesiumklorid og eventuelt av aluminiumklorid, titan-forbindelse, organo-magnesium og/eller organo-sink- og/eller organo-aluminium-forbindelse og elektron-donor) foretas slik at mol-forholdene for:

- . bærer: titan-forbindelse ligger mellom 1 og 50, og fortrinnsvis mellom 2,5 og 10,
- . organo-magnesium-forbindelse og/eller organo-sink-forbindelse og/eller organo-aluminium-forbindelse : titan-forbindelse ligger mellom 0,1 og 3, fortrinnsvis mellom 0,5 og 1,5, og
- . elektron-donor-forbindelse : titan-forbindelse ligger mellom 0 og 5, og fortrinnsvis mellom 0,1 og 1,5.

Utfellingen utføres ved en temperatur mellom -30 og $100^{\circ}C$ med omrøring i et flytende hydrokarbon-medium.

Anvendelsen av reagensene ved denne utfelling kan foretas på forskjellige måter. En måte er for eksempel å innføre reduksjonsmidlet gradvis (organo-magnesium- eller organo-sink eller organo-aluminium-forbindelse) i et flytende hydrokarbonmedium som inneholder magnesiumklorid-bæreren og titan-forbindelsen. Det er også mulig å gradvis og samtidig innføre reduksjonsmidlet og titan-forbindelsen i det flytende hydrokarbonmedium som inneholder magnesiumklorid-

bæreren. Det er imidlertid vanligvis foretrukket å innføre titan-forbindelsen gradvis i det flytende hydrokarbon-medium som inneholder magnesiumklorid-bæreren og reduksjonsmidlet.

Katalysatorene som oppnås ved denne prosess foreligger i form av et pulver, vanligvis med brunrød farge, som består av partikler hvis fysikalske egenskaper, så som kuleform, overflateutseende, massemidlere diameter og partikkel-størrelsesfordeling definert med forholdet D_m/D_n , er mer eller mindre identiske med egenskapene til partiklene av magnesiumklorid-bæreren som de er frembrakt fra.

Etter avdamping av det flytende hydrokarbonmedium hvori de ble fremstilt, anvendes de oppnådde katalysatorene ved kopolymerisering av etylen og heksen-1, ved anvendelse av kjente polymerisasjonsteknikker i gassfase ved hjelp av et fluidisert lag.

Kopolymeriseringen utføres ved som ko-katalysator å anvende en organo-metallisk forbindelse av et metall fra gruppene II og III i det periodiske system, fortrinnsvis en organo-aluminium-forbindelse eller en organo-aluminium-halogenid-forbindelse. Komponentene i katalysatorsystemet anvendes i slike mengder at atom-forholdet mellom metallet fra gruppene II og III i ko-katalysatoren og overgangsmetallet fra gruppene IV, V og VI i katalysatoren ligger mellom 0,5 og 200, fortrinnsvis mellom 1 og 50.

Det katalytiske system kan anvendes som sådant eller det kan underkastes en pre-polymerisering. Denne pre-polymerisering fører til dannelse av partikler hvis dimensjoner og fasonger er mer eller mindre homotetiske i forhold til tilsvarende for den opprinnelige katalysator, d.v.s. at fasongene av prepolymer-partiklene i virkeligheten er "forstørrede" derivater av de opprinnelige partikler. Pre-polymeriseringen består i å bringe katalysatoren og ko-katalysatoren i kontakt

med etylen, eventuelt i blanding med et α -olefin så som heksen-1. Pre-polymeriseringen kan fordelaktig utføres i to trinn, som beskrevet nedenfor. De således oppnådd katalytiske produkter er spesielt egnet ved kopolymerisering av etylen og heksen-1 i et fluidisert lag. Disse produkter har dimensjoner, motstandsevne mot slitasje og reaktivitet som kan tilpasses denne polymerisasjons-måte, og de gjør det mulig å oppnå et ikke-klebrig pulver, som spesielt er fritt for kopolymerer med lavt smeltepunkt som både har en lav molekylvekt og et relativt høyt innhold av heksen-1.

Begynnelsen av pre-polymeriseringen (eller det første trinn ved denne omsetning når det opereres i to atskilte trinn) blir passende utført i suspensjon i et inert flytende medium.

Dette første pre-polymeriserings-trinn fortsetter inntil hver katalysator-partikkel omfatter 0,1 til 10 g polyetylen eller etylen-kopolymer pr. milligram-atom av overgangsmetall som er tilstede i katalysatoren. Pre-polymeriseringen kan så fortsette enten i suspensjon i et flytende hydrokarbon-medium eller i tørr tilstand. Generelt sagt kan den fortsette - mens det opprettholdes en egnet aktivitet i katalysatoren - inntil 10 til 500 g polyetylen eller etylen-kopolymer er oppnådd pr. milligram-atom av overgangsmetall som er tilstede i katalysatoren.

Pre-polymeren oppnådd i henhold til denne fremgangsmåte foreligger i form av et pulver bestående av partikler som har en masse midlere diameter som i alminnelighet ligger mellom 80 og 300 μm , fortrinnsvis mellom 100 og 240 μm , og en partikkel-størrelsesfordeling slik at forholdet D_m/D_n er mindre eller lik 3, fortrinnsvis mellom 1,1 og 2,5. Pre-polymer-pulveret inneholder praktisk talt ingen partikler med diameter større enn $2 \times D_m$ eller mindre enn $0,2 \times D_m$.

Kopolymeriseringen i gassfase ved hjelp av et fluidisert lag kan utføres i samsvar med konvensjonelle teknikker ved

polymerisering og kopolymerisering i fluidisert lag. Den gassformede blanding som tilveiebringer fluidiseringen, omfatter imidlertid, i tillegg til monomerene etylen og heksen-1 som skal polymeriseres, en inert gass, så som nitrogen, metan eller etan, og eventuelt hydrogen for å regulere molekylvektene til de oppnådde kopolymerer. Nærværet av en inert gass i den gassformede blanding forbedrer merkbart elimineringen av reaksjonsvarme, og modifiserer fordelaktig kinetikken ved kopolymeriseringen. Fluidiserings-hastigheten i reaktoren med fluidisert lag er fortrinnsvis høy nok til å lette homogenisering av det fluidiserte lag, og effektivt eliminere varmen som avgis ved kopolymeriseringen, uten å søke tilflukt til andre homogeniserings-midler, spesielt mekaniske. Fluidiserings-hastigheten er fortrinnsvis lik 5 til 10 ganger den minimale fluidiserings-hastighet, det vil si mellom 40 og 80 cm/sek. Ved passering av det fluidiserte lag polymeriseres bare en del av etylenet og heksen-1 i kontakt med partiklene av kopolymerene under vekts. Den gassformede blanding som inneholder den fraksjon av etylen og heksen-1 som ikke er omsatt, forlater det fluidiserte lag og føres gjennom et kjølesystem bestemt for å eliminere varmen dannet under omsetningen, før den resirkuleres til reaktoren med det fluidiserte lag ved hjelp av en kompressor.

Kopolymeriseringen utføres passende ved en temperatur mellom ca. 50 og 90°C, fortrinnsvis mellom 70 og 90°C, under et totalt trykk som kan variere innen området som generelt ligger mellom 0,5 og 4 MPa.

Partial-trykket (pp) til de forskjellige bestanddeler i den fluidiserte gass-strøm tilfredsstiller de følgende forhold:

pp heksen-1 ligger i området 0,05 MPa til 0,15 MPa,
pp heksen-1/pp etylen ligger i området 0,15 til 0,5,
pp hydrogen/pp etylen ligger i området 0,05 til 0,5, og
pp inert gass/totalt trykk ligger i området 0,2 til 0,9.

162159

10

Det anvendte heksen-1 er fortrinnsvis et heksen-1 som har et relativt lavt kokepunkt, for eksempel 4-metyl-penten-1.

Når det opereres i samsvar med fremgangsmåten som beskrevet ovenfor ved anvendelse av spesielt 4-metyl-penten-1 som heksen-1, oppnås kopolymerer som inneholder tilnærmet 4 til 15 vekt% av enheter som stammer fra 4-metyl-penten-1, og som har densiteter som ligger mellom 0,910 og 0,940.

Disse kopolymerer foreligger direkte etter kopolymeriseringen i det fluidiserte lag i form av pulvere som består av ikke-klebrige partikler, som har en meget liten andel av kopolymerer med lavt smeltepunkt som har både en lav molekylvekt og et relativt høyt innhold av heksen-1.

Disse kopolymer-pulvere, som det er lett å behandle, har en forholdsvis høy romdensitet som ligger mellom 0,30 og 0,45 g/cm³, fortrinnsvis mellom 0,35 og 0,45 g/cm³.

Kopolymer-partiklene som utgjør disse pulvere har kuleform, definert ved det faktum at dersom D og d er henholdsvis den store og den lille akse i disse partikler, så er D/d mindre enn eller lik 1,3. Disse partikler har en massemidlere diameter, D_m, mellom 300 og 1500 μm, fortrinnsvis mellom 500 og 1200 μm. Partikkel-størrelsesfordelingen for disse partikler er slik at forholdet D_m/D_n er mindre enn eller lik 3,5, fortrinnsvis mellom 1,2 og 3. Bredden av partikkel-størrelsesfordelingen til dette pulver som utgjør det fluidiserte lag avhenger ikke bare av den anvendte pre-polymer, men også av den midlere oppholdstid for kopolymeren i reaktoren med det fluidiserte lag og også av den hastighet hvormed det katalytiske system taper sin aktivitet under kopolymeriserings-reaksjonen. Det er spesielt fordelaktig ved en slik prosess å anvende et katalysator-system som taper sin aktivitet relativt hurtig under kopolymeriserings-reaksjonen, for å oppnå et pulver har en så snever partikkel-størrelsesfordeling som mulig

Kopolymeriserene av etylen og 4-metyl-penten-1 er også karakterisert ved en svært lav grad av umettethet, på mindre enn 0,2 dobbeltbindinger pr. 1000 karbonatomer, hvilket gir dem en utmerket stabilitet.

Ved differensial-avsøkings-kalorimetrisk analyse etter gjenoppvarming til 200°C, avkjøling med en hastighet på 16°C pr. minutt og oppvarming med en hastighet på 16°C pr. minutt, fremviser disse kopolymerene et enkelt smeltepunkt ved en temperatur mellom 116 og 128°C, idet smeltemønsteret karakteristisk viser en enkelt spiss ved denne temperatur, som tilsvarende en enkel fordeling av krystallitt-dimensjonene.

Strukturen til kopolymerene er også karakterisert ved en svært liten mengde av lang-kjedete forgreninger (g^*), som uttrykkes med en verdi $g^* = (\eta) / (\eta_1)$ som er større enn eller lik 0,90, idet (η) er grenseviskositeten for en gitt kopolymer og (η_1) er grenseviskositeten for et lineært polyetylen som har den samme vektmidlere molekylvekt som nevnte kopolymer.

Disse kopolymerer hvis smelteindeks under 2,16 kg og ved 190°C, i henhold til Standard ASTM D 1238, kan variere mellom 0,1 og 30 g pr. 10 minutter, har noen spesielt interessante anvendelser ved fremstilling av filmer med høy mekanisk styrke.

Fremgangsmåte for bestemmelse av massemidlere diametre (D_m) og antallsmidlere diametre (D_n) til partikler (bærer, katalysator, prepolymer, polymer).

I oppfinnelsens sammenheng blir de massemidlere diametre (D_m) og de antallsmidlere diametre (D_n) av partiklene av bærer, katalysator, prepolymer eller polymer målt med mikroskopavlesninger ved hjelp av OPTOMAX bildeanalysator (Micro-Measurements Ltd., Storbritannia). Prinsippene ved målingen består i å oppnå, fra eksperimentell undersøkelse med optisk mikroskopering av en mengde partikler, en tabell av absolutte hyppigheter som gir et antall (n_i) av partikler som hører til

162159

12

hver kategori (i) av diametere, idet hver kategori (i) er karakterisert ved en intermediær diameter (d_i), som ligger innen grensene for nevnte kategori. I henhold til den godkjente franske standard NF X 11-630 fra juni 1981, fåes "Dm" og "Dn" ved de følgende ligninger:

$$\begin{aligned} \text{. massemidlere diameter: } D_m &= \frac{\sum n_i (d_i)^3}{\sum n_i} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{. antallsmidlere diameter: } D_n &= \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i} \end{aligned}$$

Forholdet D_m/D_n karakteriserer partikkel-størrelsesfordelingen, og benevnes noen ganger som "bredden av partikkelstørrelsesfordelingen".

Målingen med OPTOMAX bilde-analysatoren utføres ved hjelp av et omvendt mikroskop som gjør det mulig å undersøke suspensjoner av partikler med en forstørrelse mellom 16 og 200 X. Et televisjonskamera tar opp bildene gitt med det omvendte mikroskop og overfører dem til en computer som analyserer bildene linje for linje og prikk for prikk på hver linje, for å bestemme dimensjonene eller diameterne til partiklene og så klassifisere dem.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

(a) Fremstilling av katalysatoren Fremstilling av bæreren

I en 5 liters reaktor av rustfritt stål, forsynt med et røreverk som roterer med 750 omdreininger pr. minutt, og som inneholder 800 ml med n-heksen, innføres ved omgivelses temperatur (20°C) og under et teppe av nitrogen: 1725 ml av en løsning av butyloktylmagnesium i heptan inneholdende 1500 milligram-atom magnesium og 61 ml (300 millimol) av

di-isoamyl-eter (DIAE). Reaktoren oppvarmes så til 50°C , og i løpet av 3 timer tilføres det så 313 ml tertiært-butyklorid (eller 2850 millimol) dråpe for dråpe. Ved slutten av denne tilsetning holdes suspensjonen ved 50°C i 3 timer og den oppnådde utfelningen (A) vaskes så 5 ganger med n-heksan. Det vaskede produkt (A) utgjør bæreren. Dens kjemiske sammensetning er som følger pr. gram-atom magnesium:

- 1,97 gram-atom klor,
- 0,03 gram-ekvivalenter Mg-B binding og
- 0,02 mol di-n-isoamyleter.

Ved undersøkelse under mikroskopet var det mulig å se at magnesiumklorid-bæreren forelå i form av et pulver som bestod av kuleformedepartikler (det midlere forhold mellom store og små akser, D/d , for partiklene var lik 1,2), med en snever partikkel-størrelsesfordeling definert ved forholdet $D_m/D_n = 1,2$, hvor $D_m = 33 \mu\text{m}$. Dessuten ble det funnet at mer enn 90 vekt% av partiklene hadde en midlere diameter mellom 30 og $36 \mu\text{m}$. Densiteten til produktet var lik 1,9, og dets spesifikke overflateareal var lik $38 \text{ m}^2/\text{g}$. Overflaten til partiklene var glatt.

Fremstilling av katalysatoren

300 ml av en suspensjon i n-heksan av det vaskede produkt (A) oppnådd ovenfor, som inneholder 1450 millimol MgCl_2 , tilsettes under omrøring 82 ml di-isoamyl-eter og 400 ml av en 1,2-molar løsning i n-heksan (eller 480 millimol) av dietyl-aluminiumklorid. Reaktoren oppvarmes til 50°C , og i løpet av 2 timer tilsettes dråpevis 650 ml av en 0,6 molar løsning av di-n-propoksy-titan-diklorid (390 millimol) i n-heksan. Ved slutten av denne tilsetning heves temperaturen til 80°C og holdes ved dette nivå i 2 timer. Det faste produkt vaskes så 5 ganger med n-heksan for å frembringe katalysatoren (B) klar for bruk. Analyse av katalysatoren viser at den pr. gram-atom totalt titan inneholder:

162159

14

- 0,06 gram-atom fireverdige titan,
- 0,94 gram-atom treverdige titan,
- 3,85 gram-atom magnesium,
- 9,87 gram-atom klor,
- 0,20 gram-atom aluminium og
- 0,11 gram-molekyl di-isoamyl-eter (DIAE).

Den er et brun-farget pulver som består av mer eller mindre kuleformede partikler som har en snever partikkelstørrelsesfordeling tilsvarende som for den anvendte bærer, og spesielt slik at mer enn 90 vekt% av partiklene har en midlere diameter mellom 32 og 38 μm , hvor $D_m = 35 \mu\text{m}$. Det er dessuten funnet at forholdet $D_m:D_n$ til katalysator-partiklene er lik 1,3. Overflaten av partiklene er glatt.

(b) Fremstilling av prepolymere

I en 5-liters reaktor av rustfritt stål, som er forsynt med et røreverk som roterer med 750 omdreininger pr. minutt, innføres under nitrogen 2 liter n-heptan som er oppvarmet til 70°C . Så innføres 48 ml av en løsning av 1 mol pr. liter av tri-n-oktylaluminium (TnOA) og en katalysator-mengde (B) fremstilt som ovenfor under (a), inneholdende 12 milligram-atom titan.

I reaktoren innføres det så hydrogen tilsvarende et partialtrykk på 0,08 MPa, og så etylen med en hastighet på 160 g/time i 3 timer. Ved slutten av omsetningen helles alt sammen inn i en roterende fordamper under vakuum. På denne måte oppnås 480 g av et tørt prepolymer-pulver (C) som består av 0,025 milligram-atom titan pr. gram. Dette pulver består av kuleformede partikler som har en partikkel-størrelsesfordeling som er slik at forholdet $D_m/D_n = 1,3$, hvor $D_m = 140 \mu\text{m}$. Overflaten til partiklene er glatt.

(c) Kopolymerisering i et fluidisert lag

I en reaktor av rustfritt stål med et fluidisert lag, med en

diameter på 15 cm, som opererer med en stigende gassblanding, og virker med en hastighet på 40 cm/sek., inneholdende molprosent på 5% hydrogen, 8% 4-metyl-penten-1, 22% etylen og 65% nitrogen, under et totalt trykk på 1 MPa og en temperatur holdt ved 80°C, innføres det først av alt 3200 g av et polyetylen-pulver, som er fullstendig vannfritt og uttørket for tilførsel som pulver, og så i rekkefølge 2,2 g av prepolymer (C), fremstilt som ovenfor under (b), hvert 10 minutt.

Ved å ta ut 640 g pulver pr. time fra reaktoren, opprettholdes nivået i det fluidiserte lag konstant. Etter drift i 10 timer er det opprinnelig tilførte pulver praktisk talt fullstendig erstattet, og man oppnår et kopolymer-pulver hvis karakteristikker er som følger:

- Mer eller mindre kuleformede partikler som har en massemidlere diameter på 510 μm .
- Snever partikkel-størrelsesfordeling som er slik at forholdet $D_m/D_n = 1,7$.
- Rom-densitet for pulveret: 0,40 g/cm³.
- Densitet for kopolymeren: 0,920.
- Smelteindeks målt ved 190°C under en belastning på 2,16 kg (som ved standard ASTM D 1238): 1 g/10 minutter.
- Innhold av enheter som stammer fra 4-metyl-penten-1: 9 vekt%.
- Titan-innhold: 25 ppm.
- Nivå for umettethet: 0,1 etylenisk dobbeltbinding pr. 1000 karbonatomer.
- Enkelt smeltepunkt ved 124°C, bestemt ved differensial-avsøknings-kalorimetrisk analyse etter gjenoppvarming til 200°C, avkjøling med en hastighet på 16°C pr. minutt og oppvarming med en hastighet på 16°C pr. minutt.
- Lang-kjede-forgrening: $g^* = 0,90$.

Eksempel 2

Som bærer (A) anvendes et pulver basert på magnesiumklorid bestående av kuleformede partikler som har en snever partikkel-størrelsesfordeling slik at $D_m/D_n = 2,3$, hvor $D_m = 23 \mu\text{m}$. Dette pulver inneholder mindre enn 0,05 vekt% av partikler med

162159

16

diameter mindre enn 4 μm . Det fremviser en densitet på 1,9 og et spesifikt overflateareal på 46 m^2/g (BET). Overflaten til partiklene er glatt.

(a) Fremstilling av katalysatoren

Denne er identisk med den i eksempel 1(a). Analyse av den oppnådde katalysator (B) gir pr. gram-atom totalt titan:

- 0,94 gram-atom treverdig titan,
- 0,06 gram-atom fireverdig titan,
- 3,8 gram-atom magnesium,
- 9,85 gram-atom klor,
- 0,16 gram-atom aluminium og
- 0,08 mol di-isoamyl-eter.

Katalysatoren (B) er et brunt pulver som består av kuleformede partikler som har en partikkel-størrelsesfordeling som er slik at $D_m/D_n = 2,4$, hvor $D_m = 23 \mu\text{m}$. Partiklene av katalysatoren har en overflate så glatt som den opprinnelige bærer.

(b) Fremstilling av prepolymeren

Denne er identisk med den i eksempel 1(b), unntatt at i stedet for å innføre etylen i reaktoren med en hastighet på 160 g/time, så innføres det en blanding av etylen og 4-metyl-penten-1 inneholdende 3,5 vekt% 4-metyl-penten-1 med en hastighet på 160 g pr. time. Man oppnår 480 g av et prepolymer-pulver (C) som har en densitet på 0,94 og inneholder 0,025 milligram-atom titan pr. gram. Dette pulver består av kuleformede partikler som har en partikkel-størrelsesfordeling slik at forholdet $D_m/D_n = 2,4$, hvor $D_m = 100 \mu\text{m}$. Overflaten til partiklene er glatt.

(c) Kopolymerisering i fluidisert sjikt

Denne er identisk med den i eksempel 1(c), unntatt at i stedet for å bruke en gassformet blanding som inneholder molprosenten på 5% hydrogen, 8% 4-metyl-penten-1, 22% etylen og 65 %

nitrogen, anvendes det en gassformet blanding som inneholder 5% hydrogen, 7% 4-metyl-penten-1, 23% etylen og 65% nitrogen. Det tas ut fra reaktoren 680 g pulver pr. time, mens det fluidiserte lag opprettholdes med konstant høyde. Etter kontinuerlig omsetning i 10 timer oppnås et kopolymer-pulver hvis karakteristikk er som følger:

- Partikler med kuleform som har en massemidlere diameter på 370 μm .
- Partikkel-størrelsesfordeling slik at forholdet $D_m/D_n = 2,8$.
- Rom-densitet for pulveret: 0,42 g/cm³.
- Densitet for kopolymer: 0,925.
- Smelteindeks målt ved 190°C under en belastning på 2,16 kg: 0,9 g/10 minutter.
- Innhold av enheter som stammer fra 4-metyl-penten-1: 8 vekt%.
- Titan-innhold: 23 ppm.
- Nivå for umettethet: 0,13 etylenisk dobbeltbinding pr. 1000 karbonatomer.
- Enkelt smeltepunkt ved 120°C, bestemt ved differensial-avkjølingskalorimetrisk analyse, etter gjenoppvarming til 200°C, avkjøling med en hastighet på 16°C pr. minutt og oppvarming med en hastighet på 16°C pr. minutt.
- Lang-kjede-forgrening: $g^* = 0,97$.

Eksempel 3

Som bærer (A) blir det anvendt et pulver basert på magnesiumklorid, som består av kuleformede partikler som har en snever partikkel-størrelsesfordeling som er slik at forholdet $D_m/D_n = 1,1$, hvor $D_m = 52 \mu\text{m}$. Det blir funnet at mer enn 90 vekt% av partiklene har en midlere diameter mellom 47 og 57 μm . Densiteten til produktet er lik 1,9 og dets spesifikke overflateareal lik 38 m²/g (BET). Overflaten av partiklene er glatt.

(a) Fremstilling av katalysatoren

Denne er identisk med den i eksempel 1(a). Analyse av den oppnådde katalysator (B) gir pr. gram-atom at totalt titan:

162159

18

- 0,95 gram-atom treverdig titan,
- 0,05 gram-atom fireverdig titan,
- 3,80 gram-atom magnesium,
- 9,95 gram-atom klor,
- 0,20 gram-atom aluminium og
- 0,11 mol di-isoamyl-eter.

Katalysatoren (B) er et brunt pulver bestående av kuleformede partikler som har en partikkel-størrelsesfordeling slik at $D_m/D_n = 1,2$, hvor $D_m = 55 \mu m$. Katalysator-partiklene har en glatt overflate.

(b) Fremstilling av prepolymer

Prepolymerisering (første trinn)

I en 5-liters reaktor av rustfritt stål, utstyrt med et røreverk roterer med 750 omdreininger pr. minutt og inneholder 2 liter n-heksan oppvarmet til $50^\circ C$, innføres det under et nitrogen-teppe 100 millimol tri-n-oktylaluminium (TnOA) og en suspensjon av katalysatoren (B) i heksan inneholdende 500 milligram-atomer titan. Reaktoren oppvarmes til $60^\circ C$ og etylenet innføres i den med en konstant hastighet på 167 g/time, i løpet av 3 timer. Ved slutten av omsetningen helles alt sammen inn i en roterende inndamper under vakuum. På denne måte oppnås 820 g med tørt pulver (C') av en prepolymer med lysebrun farge, bestående av partikler med en masse midlere diameter på $66 \mu m$ og med en snever partikkel-størrelsesfordeling slik at forholdet $D_m/D_n = 1,2$. Pulveret (C') lagres under nitrogen.

Polymerisering (andre trinn)

I en reaktor for fluidisert lag med en diameter på 15 cm som opererer med en gass-hastighet på 10 cm/sek. under partialtrykk på 0,8 MPa for nitrogen, 0,1 MPa for hydrogen, 0,02 MPa for 4-metyl-penten-1 og 0,08 MPa for etylen, innføres det hvert 6 minutt 11 g av pulveret (C') og rent TnOA kontinuerlig med 25 g/time inn i den lavere halvdel av laget som opprett-

holdes ved 70°C. I en serie med uttrekkinger blir det oppsamlet tilnærmet 4 kg/time av et svakt beige-farget pulver som inneholder 0,017 milligram-atom titan pr. gram, for en oppholdstid på en halv time i reaktoren, og det fremviser en partikkel-størrelsesfordeling som er slik at forholdet $D_m/D_n = 1,3$, hvor $D_m = 260 \mu m$, og det har en densitet på 0,93.

(c) Kopolymerisering i fluidisert lag

Denne er identisk med den i eksempel 1(c), unntatt at det i stedet for anvendelse av den gassformede blanding med en hastighet på 40 cm/sek., så anvendes den med en hastighet på 60 cm/sek. 650 g pulver trekkes ut fra reaktoren pr. time, mens det fluidiserte lag opprettholdes med konstant høyde. Etter 10 timers kontinuerlig reaksjon, oppnås et pulver hvis karakteristikk er som følger:

- Partikler med kuleform som har en masse midlere diameter på 950 μm .
- Partikkel-størrelsesfordeling som er slik at forholdet $D_m/D_n = 1,5$.
- Rom-densitet for pulveret: 0,41 g/cm³.
- Densitet for kopolymer: 0,919.
- Smelteindeks målt ved 190°C under en belastning på 2,16 kg: 1 g/10 minutter.
- Innhold av enheter som stammer fra 4-metyl-penten-1: 9 vekt%.
- Titan-innhold: 16 ppm.
- Nivå for umettethet: 0,15 etylenisk dobbelt-binding pr. 1000 karbonatomer.
- Enkelt smeltepunkt ved 118°C, bestemt ved differensial-avsøknings-kalorimetrisk analyse, etter gjenoppvarming til 200°C, avkjøling med en hastighet på 16°C pr. minutt og oppvarming med en hastighet på 16°C pr. minutt.
- Lang-kjede-forgrening: $g^* = 0,95$.

Metode for bestemmelse av det lang-kjede-forgrenings-forhold, g^*

I ligningen $g^* = (\eta)/(\eta)_l$ måles grenseviskositeten (η) for kopolymeren i triklorbenzen ved 135°C. På den annen side blir

162159

20

grenseviskositeten $(\eta)_1$ for det lineære polyetylen, som har den samme massemidlere molekylvekt, M_w , som nevnte kopolymer, beregnet i samsvar med den følgende ligning av MARK-HOUWINK's type: $(\eta)_1 = 6,02 \times 10^{-4} \times (M_w)^{0,69}$. Den massemidlere molekylvekt, M_w , for kopolymeren blir bestemt ved gel-gjennomtrengings-kromatografi (GPC), og fraksjoneringskolonnen blir kalibrert ved hjelp av prøver av lineært polyetylen.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av kopolymerer av etylen og heksen-1 med en densitet mellom 0,910 og 0,940 g/cm³, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter en kopolymerisering av etylen og heksen-1 i gassformet tilstand i blanding med en inert gass som nitrogen, metan eller etan og eventuelt med hydrogen, hvor den gassformede blanding sirkulerer fra bunn til topp med en hastighet fra 40 til 80 cm/sekund gjennom et fluidisert lag av kopolymerpartikler som dannes og holdes i den fluidiserte tilstand kun ved hjelp av den stigende gassformede blanding, hvor kopolymeriseringen utføres ved en temperatur mellom 50 og 90°C i nærvær av et katalysatorsystem som på den ene side omfatter en kokatalysatorkomponent bestående av minst en organo-metallforbindelse av et metall fra gruppene II og III i det periodiske system, særlig aluminium, og på den annen side omfatter en katalysatorkomponent i form av en bærer hovedsakelig basert på (a) et magnesiumklorid og eventuelt et aluminiumklorid med et atomforhold Cl : (Mg + 3/2 Al) litt mindre enn 2 og inneholdende produkter med Mg -C binding, og (b) en elektrondonorforbindelse, idet bæreren består av partikler med kuleform og har en vektmidlere diameter mellom 10 og 100 μ m og en partikkelstørrelsesfordeling slik at forholdet D_m/D_n mellom den vektmidlere diameter, D_m , og den antallsmidlere diameter, D_n , for partiklene er høyst 3, på hvilken bærer det er utfelt et derivat av et overgangsmetall fra gruppene IV, V og VI i det periodiske system som er kjent for sine katalytiske egenskaper ved polymeriseringen og kopolymerisering av alfaolefiner, særlig titan, hvor det foretas en prepolymerisering av etylenet eller en pre-kopolymerisering av etylenet og et alfaolefin i nærvær av katalysatoren for å oppnå fra 0,1 til 500 g polymer eller kopolymer pr. mg-atom overgangsmetall, og hvor partialtrykkene (pp) for de forskjellige bestanddeler i den gassformede blanding er slik at:

- pp-heksen-1 er i området 0,05 MPa til 0,15 MPa,
- pp-heksen-1/pp-etylen er i området 0,15 til 0,5,

162159

22

- pp-hydrogen/pp-etylen er i området 0,05 til 0,5,
- pp-inert gass/totalt trykk er i området 0,2 til 0,9.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymeriseringen
utføres ved en temperatur mellom 70 og 90°C.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som organo-metallisk
forbindelse av et metall fra gruppene II og III anvendes en
organo-aluminiumforbindelse eller organo-aluminiumhalogenid-
forbindelse.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en bærer med
en partikkelstørrelsesfordeling slik at forholdet D_m/D_n er
mellom 1,1 og 2,5, særlig mellom 1,1, og 1,5.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en bærer med
en partikkelstørrelsesfordeling slik at mer enn 90 vekt% av
partiklene er i området ± 10 % av den vektmidlere diameter,
 D_m .

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en bærer med
densitet mellom 1,6 og 2,2 g/cm³.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en bærer med
spesifikt overflateareal på mellom 20 og 60 m³/g (BET), og med
en glatt overflate.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som derivat av over-
gangsmetall anvendes en titanforbindelse.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 8,

k a r a k t e r i s e r t v e d at utfellingen av titanforbindelsen på bæreren utføres ved å redusere en titanforbindelse med maksimal valens med formelen $Ti(OR_7)_4-nX_n$, hvori R_7 er en alkylgruppe med fra 2 til 6 karbonatomer, X er et klor- eller bromatom og n er et helt tall eller en brøk fra 1 til 4, ved hjelp av et reduksjonsmiddel valgt blant organo-magnesiumforbindelser med formelen R_8MgR_9 , hvori R_8 og R_9 er alkylgrupper som inneholder fra 2 til 12 karbonatomer, organo-sinkforbindelser med formelen $Zn(R_{10})(2-y)X_y$, hvori R_{10} er en alkylgruppe som har 2 til 12 karbonatomer, X er klor eller brom og y er null, 1 eller en brøk mellom 0 og 1, og organo-aluminiumforbindelser med formelen $Al(R_{11})(3-x)X_x$ hvori R_{11} er en alkylgruppe med fra 2 til 12 karbonatomer, X er klor eller brom og x er null, et helt eller en brøk som ikke er større enn 2,

- hvor den nevnte reduksjon foretrukket gjennomføres i nærvær av en elektron-donorforbindelse valgt blant organiske forbindelser som omfatter minst ett atom av oksygen, svovel, nitrogen og/eller fosfor,
- og hvor de relative molare mengder av de forskjellige forbindelser (bærer av magnesiumklorid og eventuelt av aluminiumklorid, titanforbindelse, organo-magnesium- og/eller organo-sink- og/eller organo-aluminiumforbindler, elektroddonor) er slik at:
 - forholdet bærer:titanforbindelse er mellom 1 og 50, fortrinnsvis mellom 2,5 og 10,
 - forholdet organo-magnesium- og/eller organo-sink- og/eller organo-aluminiumforbindelse:titanforbindelse er mellom 0,1 og 3, fortrinnsvis mellom 0,5 og 1,5m og
 - forholdet elektron-donorforbindelse:titanforbindelser er mellom 0 og 5, fortrinnsvis mellom 0,1 og 1,5.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 9,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som elektrondonorforbindelse anvendes et alifatisk eteroksyd med formelen R_5OR_6 , hvori R_5 og R_6 er like eller forskjellige og er valgt blant alkylgruppene med 1 til 12 karbonatomer.

162159

24

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymeriseringen utføres i nærvær av et katalysatorsystem, hvori atomforholdet mellom metallene fra gruppene II og III i kokatalysatoren og overgangsmeltallet fra gruppene IV, V og VI i katalysatoren er mellom 1 og 50.

12. Kopolymer oppnådd ved fremgangsmåten som angitt i krav 1, hvori heksen-1 er 4-metaylpentan-1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den har:

- (a) et innhold av enheter som stammer fra 4-metylpenten-1 på mellom 4 og 15 vekt%,
- (b) en densitet på mellom 0,910 og 0,940 g/cm³,
- (c) en romdensitet på mellom 0,35 og 0,45 g/cm³,
- (d) et nivå for umettethet på mindre enn 0,2 dobbeltbindinger pr. 1000 karbonatomer,
- (e) et enkelt smeltepunkt på mellom 116 og 128°C, bestemt ved differensialavsnøknings-kalorimetrisk analyse etter gjenoppvarming til 200°C, avkjøling med en hastighet på 16°C pr. minutt og oppvarming med en hastighet på 16°C pr. minutt, og
- (f) en struktur med en liten mengde av langkjedeforgreninger slik at g^* er større enn eller lik 0,90, hvor g^* er forholdet η/η_1 , hvor η er grenseviskositeten for kopolymeren og η_1 er grenseviskositeten for et lineært polyetylen som har den samme masse midlere molekylvekt som nevnte kopolymer.

13. Kopolymer som angitt i krav 12,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den foreligger i form av kuleformede partikler som har en masse midlere diameter på mellom 300 og 1500 μ m, og en partikkelstørrelsesfordeling slik at forholdet D_m/D_n er mindre enn eller lik 3,5.

14. Kopolymer som angitt i krav 13,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en partikkelstørrelsesfordeling som er slik at forholdet D_m/D_n er mellom 1,2 og 3.