



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **325682**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

Patentstyret

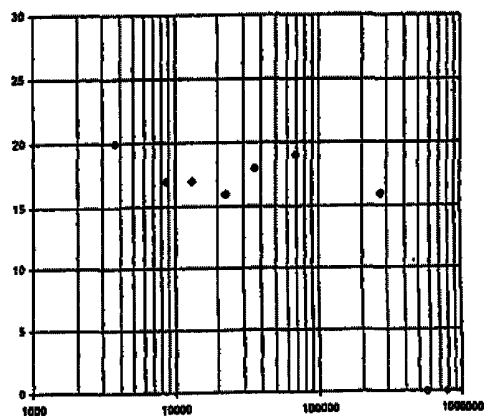
(21)	Søknadsnr	19991945	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.10.16 PCT/EP97/05912
(22)	Inng.dag	1999.04.23	(85)	Videreføringsdag	1999.04.23
(24)	Løpedag	1997.10.16	(30)	Prioritet	1996.10.25, BE, 9600910
(41)	Alm.tilgj	1999.04.23			
(45)	Meddelt	2008.07.07			

(73)	Innehaver	Ineos Manufacturing Belgium NV, Scheldelaan 482, 2040 ANTWERPEN, BE
(72)	Oppfinner	Benoît Koch, Hannut, BE
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO

(54)	Benevnelse	Kopolymer bestående av etylen og minst ett alfa-olefin og fremgangsmåte for fremstilling derav
(56)	Anførte publikasjoner	EP-712868, US-4801572, US-5405819

(57) Sammendrag

Kopolymer av etylen og minst ett alfa-olefin oppnådd ved hjelp av et katalytisk faststoff basert på kromoksyd avsatt på en uorganisk bærer, hvor kopolymeren har en smelteflytindeks HLMI, målt i g/10 min., en mengde av alfa-olefin Q, uttrykt i 9 alfa-olefin pr. Kg` kopolymer, en standard densitet SD, målt i kg/M³, minst lik $(952,75 + 5,40 \times \log HLMI - 0,79 \times Q)$ og en relativt bred molekulmassefordeling, kjennetegnet ved et forhold for dynamiske viskositeter P01p2 på minst lik $(23,67 - 6,67 \times \log HLMI)$.



Foreliggende oppfinnelse angår kopolymerer av etylen og minst ett alfa-olefin og som oppviser en fordelaktig kombinasjon av karakteristikk som gjør dem spesielt egnet for bearbeiding ved ekstrudering og ekstruderingsformblåsing og mer spesielt for fremstilling av gjenstander som oppviser god motstand mot
5 spenningssprekking. Den angår også en fremgangsmåte for fremstilling av disse kopolymerer.

Det er kjent at motstanden mot sprekking av et polyetylen øker ved inkorporering av et alfa-olefin deri. Den maksimale mengde av alfa-olefin som kan inkorporeres i polyetylen er imidlertid begrenset fordi inkorporeringen derav
10 resulterer i en minskning i standard-densiteten for polyetylen og derfor i dårligere mekaniske egenskaper, så som stivhet. Dersom videre en liten mengde alfa-olefin i nærvær av en kromkatalysator inkorporeres i polyetylenet, finner inkorporeringen ikke alltid sted på homogen måte, spesielt når det gjelder kjeder med høy molekylmasse.

15 I US-patent nr. 5 236 998 tilveiebringes en løsning på dette problem ved at det fremstilles en etylen-kopolymer som omfatter tre polyetylen-fraksjoner, hvorav bare fraksjonen med høy molekylvekt omfatter alfa-olefinet, ved hjelp av en Ziegler-Natta-katalysator i to reaktorer i parallell anordning, hvor det i den første som bare omfatter etylen, anvendes høye temperaturer, og i den andre som om-
20 fatter en blanding av etylen og alfa-olefin, anvendes lave temperaturer, og så fortsettes polymerisasjonen i en tredje reaktor i hvilken polymerene som resulterer fra de to reaktorene forenes. En slik prosess er vanskelig å gjennomføre industrielt og produserer en heterogen blanding av harpikser omfattende rester av klor som stammer fra katalysatoren.

25 Videre er det kjent at kopolymerer som omfatter færre katalytiske rester og mer spesielt som omfatter svært lite klor, kan oppnås ved hjelp av katalysatorer basert på kromoksyd avsatt på en bærer (generelt kjent som kromkatalysatorer). Det er også kjent at etylenpolymerer oppnådd med katalysatorer av denne type har bedre smeltestyrke enn polymerer oppnådd ved hjelp av Ziegler-Natta-kataly-
30 satorer. Anvendelsen av konvensjonelle kromkatalysatorer i en prosess for kopolymerisering av etylen og minst ett alfa-olefin i et enkelt trinn gjør det imidlertid ikke mulig å inkorporere alfa-olefinet homogent i kopolymeren og mer spesielt i kjedene med høyere molekylvekt. I tillegg har kopolymerene produsert ved hjelp av konvensjonelle kromkatalysatorer ikke – for en gitt smelteflytindeks – både en

høy standard-densitet og et høyt alfa-olefin-innhold. Videre har kopolymerene produsert ved hjelp av konvensjonells kromkatalysatorer i enkelt-trinns polymeriseringsprosesser en relativ smal fordeling av molekylmasser og et forhold mellom de dynamiske viskositeter μ_0/μ_2 som bare kan reguleres innenfor trange grenser.

5 Foreliggende oppfinnelse har som målsetning å overvinne de ovenfor angitte ulemper ved å tilveiebringe etylen-kopolymerer – oppnådd ved hjelp av et katalytisk faststoff basert på kromoksyd – som for en gitt smelteflytindeks oppviser et bedre kompromiss mellom standard-densiteten og alfa-olefin-innholdet og som også oppviser en relativt bred fordeling av molekylmassene.

10 Oppfinnelsen angår således en kopolymer av etylen og minst ett alfa-olefin oppnådd ved hjelp av et katalytisk faststoff basert på kromoksyd, hvor nevnte kopolymer har en smelteflytindeks HLMI, uttrykt i g/10 min., en mengde av alfa-olefin Q, uttrykt i g alfa-olefin pr. kg kopolymer, en standard-densitet SD, uttrykt i kg/m^3 , og dynamiske viskositeter μ_0 og μ_2 , målt ved 190°C , ved

15 hastighetsgradienter på hhv. 1 og 100 s^{-1} , tilsvarende forholdene

$$SD \geq (952,75 + 5,40 \times \log \text{HLMI} - 0,79 \times Q), \text{ og}$$

$$\mu_0/\mu_1 \geq (23,67 - 6,67 \times \log \text{HLMI}).$$

For foreliggende oppfinnelses formål skal betegnelsen "kopolymerer av etylen og minst ett alfa-olefin" forstås å angi kopolymerer som omfatter monomerenheter avledet fra etylen, og monomerenheter avledet fra ett eller flere alfa-olefiner og omfattende minst 90 vekt%, spesielt minst 95 vekt%, monomerenheter avledet fra etylen. Kopolymerene i henhold til oppfinnelsen omfatter minst 97 vekt% monomerenheter avledet fra etylen. Kopolymerene sammensatt i hovedsak av monomerenheter avledet fra ett eller flere alfa-olefiner er spesielt foretrukket.

25

Alfa-olefinene velges generelt fra slike som omfatter fra 3 til 12 karbonatomer, mer spesielt fra slike som omfatter fra 3 til 8 karbonatomer. Gode resultater er blitt oppnådd med 1-buten og/eller 1-heksen. Kopolymerene av etylen og av 1-heksen er helt spesielt foretrukket.

30 For foreliggende oppfinnelses formål uttrykkes alfa-olefin-innholdet Q i g alfa-olefin pr kg kopolymer. Det måles ved hjelp av ^{13}C NMR i henhold til metoden beskrevet i J.C. Randall, JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), sider 201 - 317 (1989); det vil si at innholdet av enheter avledet fra alfa-olefinet beregnes

fra målingene av integralene av linjene karakteristiske for alfa-olefinet i forhold til integralet for linjen karakteristisk for enhetene avledet fra etylen (30 ppm).

Alfa-olefin-innholdet i kopolymeren i henhold til oppfinnelsen er generelt minst 1 g pr. kg polymer, spesielt minst 4 g/kg, idet verdier på minst 6 g/kg foretrekkes. Alfa-olefin-innholdet er vanligvis høyest 100 g/kg, fortrinnsvis høyest 50 g/kg polymer. Et alfa-olefin-innhold som ikke overstiger 30 g/kg er spesielt foretrukket.

En av de avgjørende karakteristikk for kopolymeren i henhold til oppfinnelsen er derfor at den for en gitt smelteflytindeks HLMI og et gitt alfa-olefin-innhold Q, oppviser en høyere SD enn kjente etylen-kopolymerer. I sammenheng med med foreliggende oppfinnelse måles standard-densiteten SD i henhold til ASTM-standard D 792. SD måles på en prøve fremstilt i henhold til ASTM-standard D 1928, prosedyre C. SD for kopolymeren i henhold til oppfinnelsen er fortrinnsvis minst lik $(952,75 + 5,40 \times \log \text{HLMI} - 0,70 \times Q)$. Kopolymerer som oppviser en SD minst lik $(952,75 + 5,40 \times \log \text{HLMI} - 0,63 \times Q)$ er spesielt foretrukket.

Kopolymerene i henhold til oppfinnelsen oppviser vanligvis en SD som er større enn 935 kg/m^3 . Kopolymerer som har gitt gode resultater er de hvor SD er minst lik 940 kg/m^3 , mer spesielt de hvor SD er minst lik 945 kg/m^3 . SD for kopolymerene i henhold til oppfinnelsen overskrider generelt ikke 965 kg/m^3 og overskrider fortrinnsvis ikke 962 kg/m^3 . Kopolymerer hvor SD ikke overskrider 959 kg/m^3 er spesielt foretrukket.

Kopolymerene i henhold til oppfinnelsen oppviser generelt en smelteflytindeks HLMI, målt ved 190°C under en belastning på 21,6 kg i henhold til ASTM standard D-1238, betingelse F (1986), som ikke overskrider 100 g/10 min. Og overskrider generelt ikke 50 g/10 min. HLMI er generelt minst 0,1 g/10 min., spesielt minst 0,5 g/10 min.

En annen avgjørende karakteristikk for kopolymerene i henhold til oppfinnelsen er deres relativt brede fordeling av molekylmasser, karakterisert ved forholdet μ_0/μ_2 , mellom de dynamiske viskositetene μ_0 og μ_2 målt ved 190°C , ved hastighetsgradienter på hhv. 1 og 100 s^{-1} , på større enn eller lik $(23,67 - 6,67 \times \log \text{HLMI})$. I sammenheng med foreliggende oppfinnelse bestemmes den dynamiske viskositeten μ_2 ved ekstrudering av polymeren ved 190°C gjennom en dyse med en lengde på 15 mm og en diameter på 1 mm ved en konstant hastighet tilsvarende en hastighetsgradient på 100 s^{-1} og ved å måle den kraft som over-

føres av stemplet når det går nedover. Den dynamiske viskositeten μ_2 beregnes så ved forholdet $\mu_2 = 233 \times F_p$, hvor F_p angir den midlere kraft som utøves av stemplet under måleperioden på 30 sekunder, uttrykt i daN. Sylinderen og stemplet i reometeret anvendt for denne måling tilsvarer kriteriene for det som ble
 5 anvendt for måling av smelteflytindeksen i henhold til ASTM-standard D 1238 (1986). I sammenheng med foreliggende oppfinnelse bestemmes den dynamiske viskositeten ved ekstrapolering – til en hastighetsgradient på 1 s^{-1} – av målingene av den dynamiske viskositeten utført ved hastighetsgradienter på 7 til 3000 s^{-1} i henhold til fremgangsmåten beskrevet ovenfor for μ_2 .

10 Kopolymerene i henhold til oppfinnelsen oppviser generelt et forhold μ_0/μ_2 på minst lik 10, mer spesielt minst lik 12. Forholdet μ_0/μ_2 overskrider vanligvis ikke 50.

Etylen-kopolymerene i henhold til oppfinnelsen har videre en dyseoppsvelling (DS = die swell) som generelt er minst 1,3 og fortrinnsvis minst 1,45. Kopolymerer som oppviser en DS på minst 1,55 er spesielt foretrukket. I sammenheng
 15 med foreliggende oppfinnelse bestemmes dyseoppsvellingen ved ekstrudering av polymeren ved 190°C og ved en hastighetsgradient på 100 s^{-1} gjennom en dyse med en lengde på 15 mm og med en diameter på 1 mm ved en konstant hastighet og ved å måle den forskyvning av stemplet som er nødvendig for å
 20 ekstrudere en 70 mm stang. Dysesvellingen beregnes så ved forholdet $DS = 0,5707 \sqrt{e}$, hvor e angir stemplets forskyvning, uttrykt i mm. Sylinderen og stemplet i reometeret anvendt for denne måling tilsvarer kriteriene for det som ble anvendt for måling av smelteflytindeksen i henhold til ASTM-standard D 1238 (1986).

25 Kopolymerene i henhold til oppfinnelsen er generelt karakterisert ved homogen inkorporering av alfa-olefinet i kjedene med forskjellig molekylmasse. Homogeniteten av inkorporering av alfa-olefinet kan karakteriseres ved fraksjonering av kopolymeren og ved bestemmelse av alfa-olefin-innholdet for hver fraksjon med forskjellig molekylmasse. Den grafiske fremstilling i fig. 1 angir, på
 30 ordinaten, alfa-olefin-innholdet for, og på abscissen, fraksjoner med forskjellige molekylmasser til stede i en kopolymer i henhold til oppfinnelsen. Kopolymerene i henhold til oppfinnelsen omfatter generelt fraksjoner med molekylmasser vari-

erende fra 5 000 til 500 000, hver omfattende et alfa-olefin-innhold, uttrykt i g/kg, på $0,75 \times Q$ til $1,25 \times Q$, idet Q er alfa-olefin-innholdet i kopolymeren.

Kopolymerene i henhold til oppfinnelsen kjennetegnes vanligvis ved høy inkorporering av alfa-olefinet i kjedene med høy molekylmasse. Kopolymerene i
5 henhold til oppfinnelsen omfatter generelt fraksjoner med molekylmasser i området fra 100 000 til 500 000, idet hver omfatter et alfa-olefin-innhold på mer enn $0,8 \times Q$, mer spesielt mer enn $0,9 \times Q$.

Kopolymerene i henhold til foreliggende oppfinnelse omfatter generelt mindre enn 10 ppm klor. De omfatter generelt mindre enn 5 ppm klor.

10 Foreliggende oppfinnelse angår også en fremgangsmåte som er spesielt godt egnet for fremstilling av kopolymerer av etylen og av minst ett alfa-olefin som beskrevet ovenfor. Fremgangsmåten består av polymerisering, i et eneste trinn, av etylen og minst ett alfa-olefin som beskrevet ovenfor, i nærvær av en fast katalysator basert på kromoksyd avsatt på en homogen og amorf bærer, omfat-
15 tende minst to bestanddeler valgt fra silisiumdioksyd (X), aluminiumoksyd (Y) og aluminiumfosfat (Z), og av en kokatalysator valgt fra organiske borforbindelser.

Det katalytiske faststoff basert på kromoksyd avsatt på en homogen og amorf bærer, omfattende minst to bestanddeler valgt fra silisiumdioksyd (X), aluminiumoksyd (Y) og aluminiumfosfat (Z), er kjent og har blitt beskrevet i pa-
20 tentsøknader WO 94/26790, WO 94/26791 og EP-A-0 712 868, hvis innhold er inkorporert her som referanse. Det oppnås generelt ved impregnering eller blanding av bæreren med en kromforbindelse, fulgt av aktivering ved en temperatur på 400 til 1000°C i en oksyderende atmosfære, slik at minst en del av kromet omdannes til krom(VI).

25 Den mengde av krom som er til stede i det katalytiske faste stoff er generelt fra 0,05 til 10 vekt%, fortrinnsvis fra 0,1 til 5 vekt%, mer spesielt fra 0,25 til 2 vekt%, i forhold til den totale vekt av det katalytiske faste stoff.

Bæreren oppviser fortrinnsvis en spesifikk overflate (SS), målt i henhold til den BET-volumetriske metode (britisk standard BS 4359/1 - 1984), på minst 100
30 m²/g, spesielt minst 180 m²/g, idet verdier på minst 220 m²/g er mest foretrukket. SS er generelt ikke høyere enn 800 m²/g, mer spesielt ikke høyere enn 700 m²/g, idet verdier på ikke høyere enn 650 m²/g er mest vanlig.

Bæreren oppviser generelt en krystalliseringsstemperatur på minst 700°C, så som f.eks. minst 1000°C. Krystalliseringsstemperaturen for bæreren bestem-

mes ved å underkaste en prøve av bæreren en varmebehandling ved forskjellige temperaturer og ved å undersøke prøven ved røntgenstråle-diffraksjon etter hver varmebehandling.

I tillegg er bærerens porevolum (PV) vanligvis minst $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, idet verdier på minst $1,7 \text{ m}^3/\text{g}$ anbefales. PV er generelt høyest $5 \text{ cm}^3/\text{g}$, spesielt høyest $4,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, idet verdier på høyest $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ er vanlige. Porevolumet (PV) er summen av porevolumet for porene med en radius på mindre enn eller lik 75 Å , målt ved hjelp av nitrogen-penetrasjonsmetoden (BET-metoden) (britisk standard BS 4359/1 - 1984), og porevolumet målt ved hjelp av kvikksølv-penetrasjonsmetoden ved hjelp av et porosimeter av type Poro 200, solgt av Carlo Erba Co. (belgisk standard NBN B 05-202 - 1976).

De anvendte bærere oppviser generelt en SS og en PV, uttrykt henholdsvis i m^2/g [lacuna], i cm^3/g , slik at $SS < (PV \times 564 - 358)$. Foretrukne bærere oppviser en SS og en PV som er slik at $SS < (PV \times 682 - 542)$. Bærere som oppviser en SS og en PV slik at $SS \leq (PV \times 682 - 573)$ er spesielt foretrukket.

Bæreren som beskrevet ovenfor kan med fordel oppnås i henhold til fremgangsmåten beskrevet i patentsøknader WO 94/26790 og EP-A-0 712 868, som består av å blande – i et første trinn – en alkohol, vann, et silisiumalkoksyd og en syre i mengder slik at molforholdet vann/silisium er fra 2 til 50, å tilsette til det således oppnådde hydrolysemediet – i et andre trinn – en sur løsning av en aluminiumforbindelse og/eller en løsning av en kilde til fosfationer og – i et tredje trinn – et utfellingsmiddel, for å oppnå en utfelling, som vaskes – i et fjerde trinn – med vann og deretter med en organisk væske, og tørkes – i et femte trinn – ved destillering inntil det oppnås et pulver, som kalsineres. Et annen fremgangsmåte for fremstilling av den homogene og amorfe bærer består av å blande – i et første trinn – en kilde til silisiumdioksyd, valgt fra vandige alkaliske silisiumdioksydsoler og vandige alkaliske uorganiske silikatløsninger, med en kilde for fosfationer med en pH på under 5, idet pH-verdien for mediet opprettholdes på under 5 under hele første trinn, å tilsette – i et andre trinn – en aluminiumforbindelse til mediet som resulterer fra det første trinn, og i dannelsen – i et tredje trinn – av en utfelling ved tilsetning av et utfellingsmiddel til mediet i det andre trinn, idet pH-verdien for utfellingsmediet opprettholdes på over eller lik 5 gjennom hele tredje trinn, og å tørke utfellingen inntil det oppnås et pulver, og så kalsinere pulveret.

Det katalytiske faststoff, som har gitt gode resultater i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, omfatter fra 0,05 til 10 vekt% krom og bæreren omfatter silisiumdioksyd (X), aluminiumoksyd (Y) og aluminiumfosfat (Z) i en molar prosentandel (X) : (Y) : (Z) på (10 til 95) : (1 til 80) : (1 til 85) og mer spesielt i en molar prosentandel (X) : (Y) : (Z) på (20 til 80) : (0,5 til 60) : (5 til 60).

Polymerisasjonsprosessen i henhold til oppfinnelsen utføres i nærvær av en kokatalysator valgt fra organoborforbindelser. Organoborforbindelser som er spesielt vel egnet er trialkylboraner og mer spesielt de hvor alkylkjedene omfatter fra 1 til 12 karbonatomer, fortrinnsvis fra 2 til 6 karbonatomer. Trietylboran gir gode resultater.

Mengden av anvendt kokatalysator er generelt fra 0,02 til 50 mmol pr. liter løsemiddel, fortynningsmiddel eller reaktorvolum.

Mengdene av fast katalysator og av kokatalysator anvendt i fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er generelt slik at molforholdet organoborforbindelse til krom til stede i det katalytiske faststoff er minst 0,1 og mer spesielt minst 0,8. I tillegg er dette forholdet med fordel høyest 20 og mer spesielt høyest 10.

Polymerisasjonsprosessen i henhold til oppfinnelsen kan utføres ifølge enhver kjent enkelt-trinnsfremgangsmåte. Den utføres fortrinnsvis i suspensjon i et aromatisk, cykloalifatisk eller alifatisk hydrokarbon-fortynningsmiddel ved en temperatur slik at minst 80 vekt% av den dannede kopolymeren er uløselig i dette fortynningsmidlet. Det anvendte fortynningsmiddel er fortrinnsvis et lineært alkan, så som n-butan, n-heksan eller n-heptan, eller et forgrenet alkan, så som isobutan, isopentan eller 2,2-dimetylpropan. Fortynningsmidlet er fortrinnsvis isobutan.

Polymerisasjonstemperaturen er generelt minst 55°C, fortrinnsvis minst 65°C. Polymerisasjonstemperaturen overskrider generelt ikke 150°C og overskrider fortrinnsvis ikke 110°C.

Etylentrykket i polymerisasjonsreaktoren velges generelt mellom atmosfærisk trykk og 5 MPa. Etylentrykket er fortrinnsvis minst lik 0,3 MPa og mer spesielt minst lik 0,4 MPa. Etylentrykket overskrider generelt ikke 2 MPa og overskrider mer spesielt ikke 1,5 MPa. I det spesielle tilfellet hvor polymeriseringen utføres i suspensjon i et fortynningsmiddel, justeres etyilentrykket generelt slik at etylenkonsentrasjonen i dette fortynningsmiddel er minst 1 mol%, fortrinnsvis minst 3 mol%. Etylentrykket justeres generelt slik at etylenkonsentrasjonen i fortynningsmidlet ikke overskrider 20 mol% og overskrider fortrinnsvis ikke 10 mol%.

Den mengde alfa-olefin som anvendes i polymerisasjonsprosessen i henhold til oppfinnelsen avhenger av den mengde alfa-olefin som er ønsket i kopolymeren. Det har blitt observert at i polymerisasjonsprosessen i henhold til oppfinnelsen, selv uten tilsetning av alfa-olefiner til polymerisasjonsmediet, så har det
5 blitt funnet etylenkopolymerer omfattende en liten mengde enheter avledet fra alfa-olefiner. Dette faktum kan forklares ved *in situ*-produksjonen av små mender alfa-olefiner omfattende minst 4 karbonatomer, som inkorporeres i den voksende polymerisasjonskjede. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan derfor utføres uten tilsetning av alfa-olefiner til polymerisasjonsreaktoren. Alfa-olefiner som
10 definert i det foregående tilsettes imidlertid til polymerisasjonsreaktoren dersom det spesielt ønskes kopolymerer som er rikere på alfa-olefiner. I så fall justeres den anvendte mengde alfa-olefiner generelt slik at molforholdet alfa-olefin/etylen er minst 0,005. Mengden av alfa-olefin justeres fortrinnsvis slik at dette forhold er minst 0,01 og mer spesielt minst 0,03. Mengden av alfa-olefin justeres vanligvis
15 slik at molforholdet alfa-olefin/etylen ikke overskrider 0,8. Dette forhold overskrider fortrinnsvis ikke 0,5 og overskrider mer spesielt ikke 0,4.

Polymerisasjonsprosessen i henhold til oppfinnelsen kan utføres i nærvær av et overføringsmiddel, så som f.eks. hydrogen.

Prosessen i henhold til oppfinnelsen gjør det mulig å oppnå en høy katalytisk aktivitet og gjør det i tillegg mulig å oppnå kopolymerer med et lavt innhold av
20 oligomerer.

Prosessen i henhold til oppfinnelsen har fordelen av å oppvise en svært lav, faktisk helt ned til null, induksjonsperiode.

Kopolymerene i henhold til oppfinnelsen er vel egnet til smelteforming av
25 svært varierte artikler. For dette formål blandes kopolymerene generelt med de vanlige additivene for bearbeiding av polyolefiner, så som stabilisatorer (antioksydanter og/eller UV-stabilisatorer), antistatiske midler og bearbeidingshjelpemidler, samt pigmenter.

Oppfinnelsen angår derfor også en blanding omfattende en kopolymer i
30 henhold til oppfinnelsen og minst ett av additivene beskrevet i det foregående. Innholdet av additiver i blandingen er generelt under 10 og generelt under 5 deler pr. 100 vektdeler kopolymer.

Blandinger som omfatter minst 95, fortrinnsvis minst 99 vekt%, av en kopolymer er fortrinnsvis foretrukket.

Videre angår oppfinnelsen anvendelse av en blanding som beskrevet ovenfor for smelteforming av artikler.

Eksempelene som følger er ment å illustrere oppfinnelsen.

Betydningen av symbolene som er anvendt i disse eksemplene og enhetene som uttrykker de angitte mengder, og fremgangsmåter for å bestemme disse mengdene, forklares i det følgende.

α = katalytisk aktivitet, uttrykt som g kopolymer oppnådd pr. time og pr. g anvendt katalysator, dividert med konsentrasjonen av etylen i isobutan;

FO = innhold av oligomerer i polymeren, uttrykt som g oligomerer pr. kg kopolymer og målt ved ekstraksjon med heksan ved dets koketemperatur;

Q = innhold av heksan i kopolymeren, målt som beskrevet ovenfor, idet innholdet av enheter avledet fra 1-heksen beregnes ut fra målingene av integralene av linjene karakteristiske for enhetene avledet fra 1-heksen (23,4, 34,9 og 38,1 ppm) i forhold til integralet for linjen karakteristisk for enhetene avledet fra etylen (30 ppm).

ESCR-A = motstanden mot langsom sprekking måles i henhold til ASTM-standard D 1693 og uttrykkes i timer.

De andre egenskapene, HLMI, SD, μ_0/μ_2 og DS, er forklart i beskrivelsen.

20

Eksempel 1 (i henhold til foreliggende oppfinnelse)

I dette eksemplet ble det anvendt et katalytisk faststoff omfattende 0,7 vekt% krom på en bærer som omfattet 50,4 mol% SiO₂, 1,8 mol% Al₂O₃ og 47,8 mol% AlPO₄ og som oppviste en spesifikk overflate på 293 m²/g og et porevolum på 3,17 cm³/g. Fremstillingen av en slik bærer er beskrevet i eksempler 1, 4 og 5 i patentsøknad EP-A-0 712 868. Det katalytiske faststoff ble fremstilt ved å blande bæreren med kromacetylacetonat, for deretter å behandle blandingen i et fluidisert sjikt ved 150°C i 2 timer under luftspyling og ved så å kalsinere det i et fluidiserte skikt ved 595°C i 10 timer under tørr luft.

Polymeriseringen ble utført i isobutan i nærvær av dette katalytiske faststoff og en mengde av trietylboran (TEB) slik at det ble oppnådd det molforhold TEB/Cr som er angitt i tabell I. Temperaturen ble forhøyet og etylen ført inn i reaktoren slik at det ble oppnådd en konsentrasjon av isobutan som angitt i tabell I.

30

En mengde 1-heksen ble ført inn slik at det ble oppnådd et molforhold 1-heksen/-etylen som angitt i tabell I. Dette molforhold etylen/heksen ble holdt konstant under hele polymeriseringen. Etter polymeriseringen ble kopolymeren utvunnet.

Polymeriseringsbetingelsene, de oppnådde resultater og kopolymerens egenskaper er samordnet i tabell I.

Den oppnådde kopolymer i eksempel I ble fraksjonert og heksen-innholdet i forskjellige fraksjoner med forskjellige molekyllmasser ble målt. Den grafiske fremstillingen i fig. 1 angir heksen-innholdet (på ordinaten), uttrykt i g/kg, for de forskjellige fraksjoner (på abscissen). Her kan det sees at fraksjonene med molekyllmasser som varierer fra 5000 til 500 000 hver omfatter et hekseninnhold på 16 til 20 g/kg, og at fraksjonene med molekyllvekter som varierer fra 100 000 til 500 000 omfatter et hekseninnhold på ca. 16 g/kg.

Eksempel 2 (i henhold til oppfinnelsen)

I dette eksemplet ble polymeriseringen utført i isobutan med et katalytisk faststoff omfattende 0,7 vekt% krom på en bærer som omfattet 52,3 mol% SiO₂, 2,2 mol% Al₂O₃ og 45,5 mol% AlPO₄, og som oppviste en spesifikk overflate på 297 m²/g og et porevolum på 2,2 cm³/g. Det katalytiske faststoff ble fremstilt ved å blande bæreren med kromacetylacetonat, for deretter å behandle blandingen i et fluidisert sjikt ved 150°C i 2 timer under luftspyling og ved så å kalsinere den i det fluidiserte skikt ved 595°C i 10 timer under tørr luft.

Polymeriseringsbetingelsene, de oppnådde resultater og kopolymerens egenskaper er samordnet i tabell I.

Eksempler 3 og 4 (i henhold til oppfinnelsen)

I disse eksemplene ble polymeriseringen utført i isobutan med det katalytiske faststoff beskrevet i eksempel 1, bortsett fra at det ble kalsinert ved 700°C i 16 timer i tørr luft.

Polymeriseringsbetingelsene, de oppnådde resultater og kopolymerens egenskaper er samordnet i tabell I.

Eksempel 5R (ikke i henhold til oppfinnelsen)

Dette eksemplet ble utført ved hjelp av det katalytiske faststoffet som er beskrevet i eksempel I, men i fravær av trietylboran. Den oppnådde kopolymers

egenskaper er samordnet i tabell I. Her går det frem at den oppnådde kopolymer oppviser, for et alfa-olefin-innhold på 11 g/kg, en lavere SD enn kopolymeren i eksempel 1, som omfatter mer kopolymer.

5 **Eksempel 6R og 7R** (ikke i henhold til oppfinnelsen)

Disse eksemplene ble utført ved hjelp av en konvensjonell Cr-katalysator, omfattende 1% krom på en silikabærer (Cogel 963, solgt av firma Grace), i stedet for det katalytiske faststoff i eksempel 1. Den oppnådde kopolymers egenskaper er samordnet i tabell I. Her går det frem at den kopolymeren som ble oppnådd i
10 eksempel 6R oppviser, for en sammenlignbar SD, et alfa-olefin-innhold som er betydelig lavere enn alfa-olefin-innholdet i kopolymerene i eksempler 1 og 4, samt en smalere fordeling av molekylmassene (μ_0 / μ_2 -forhold).

Tabell I viser også at kopolymeren som ble oppnådd i eksempel 7R oppviser, for en sammenlignbar SD, et alfa-olefin-innhold som er betydelig lavere enn
15 alfa-olefin-innholdet for kopolymeren i eksempel 2, og oppviser følgelig en dårligere motstand mot langsom sprekking.

Tabell I

Eksempel	1	2	3	4	5R	6R	7R
TEB/Cr (mol/mol)	1	0,89	2	2	0	0	0
Etylen/isobutan (molar %)	7	8	9	9	7	7	10
Polymerisasjon T (°C)	82	94	80	70	97	94	92
Heksen/etylen (mol/mol)	0,263	0,041	0,10	0,30	0,051	0,04	0,011
α (g/g katalysator/time)	6600	8000	2840	2560	6500	3000	3800
FO (g/kg)	34	20	28	30	15	11	-
Q (g/kg)	16	8	7	14	11	5	1
HLMl (g/10 min.)	26,3	5,7	21	18,1	11,2	10,8	3,6
SD (kg/m ³)	949,7	945,4	956,6	950,7	948,5	951,2	954
μ_0 / μ_2	-	-	16	17,4	-	10,04	-
DS	-	-	2,2	2,3	-	1,65	-
ESCR-A (timer)	-	> 500	-	-	-	-	450

P a t e n t k r a v

1. Kopolymer av etylen og minst ett alfa-olefin,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den er oppnådd ved hjelp av et katalytisk faststoff
5 basert på kromoksyd, hvor nevnte kopolymer har en smelteflytindeks HLMI, ut-
trykt i g/10 min., en mengde av alfa-olefin Q, uttrykt i g alfa-olefin pr. kg kopoly-
mer, en standard-densitet SD, uttrykt i kg/m^3 , og dynamiske viskositeter μ_0 og μ_2 ,
målt ved 190°C, ved hastighetsgradienter på hhv. 1 og 100 s^{-1} , tilsvarende for-
holdene
10
$$SD \geq (952,75 + 5,40 \times \log HLMI - 0,79 \times Q), \text{ og}$$
$$\mu_0/\mu_1 \geq (23,67 - 6,67 \times \log HLMI).$$
2. Kopolymer ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at dens SD er minst lik
15 $(952,75 + 5,40 \times \log HLMI - 0,70 \times Q).$
3. Kopolymer ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at alfa-olefinet omfatter fra 3 til 12 karbonatomer.
- 20 4. Kopolymer ifølge krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at alfa-olefinet er 1-buten og/eller 1-heksen.
5. Kopolymer ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av alfa-olefin Q er minst lik 1 g/kg og
25 ikke overstiger 100 g/kg kopolymer.
6. Kopolymer ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at SD er større enn 935 kg/m^3 og ikke overstiger 965 kg/m^3 .
30
7. Kopolymer ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at HLMI er minst lik 0,1 g/10 min. og ikke overskrider
100 g/10 min.
8. Kopolymer ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 7,

karakterisert ved at forholdet μ_0/μ_2 er minst lik 10 og ikke overskrider 50.

9. Kopolymer ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 8,

5 karakterisert ved at den oppviser en dysesvelling (DS) på minst 1,3.

10. Fremgangsmåte for fremstilling av etylenkopolymeren ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 9,

10 karakterisert ved at etylen og minst ett alfa-olefin polymeriseres i et enkelt trinn, eventuelt i nærvær av hydrogen, i nærvær av et katalytisk faststoff basert på kromoksyd avsatt på en homogen og amorf bærer, idet bæreren omfatter minst to bestanddeler som velges fra silisiumdioksyd, aluminiumoksyd og aluminiumfosfat, og av en kokatalysator som velges fra organoborforbindelser.

15 11. Fremgangsmåte ifølge krav 10,

karakterisert ved at det katalytiske faststoff omfatter fra 0,05 til 10 vekt% krom og bæreren omfatter silisium (X), aluminium (Y) og aluminiumfosfat (Z) i en molprosentandel (X) : (Y) : (Z) på (10 til 95) : (1 til 80) : (1 til 85).

20 12. Fremgangsmåte ifølge krav 10 eller 11,

karakterisert ved at organoborforbindelsen er et trialkylboran hvor alkylkjedene omfatter fra 1 til 12 karbonatomer.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 12,

25 karakterisert ved at trialkylboranet er trietylboran.

14. Blanding,

karakterisert ved at den omfatter minst ett additiv og minst 95 vekt% av en kopolymer ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 9.

30

15. Anvendelse av en blanding ifølge krav 14 for smelteforming av artikler.

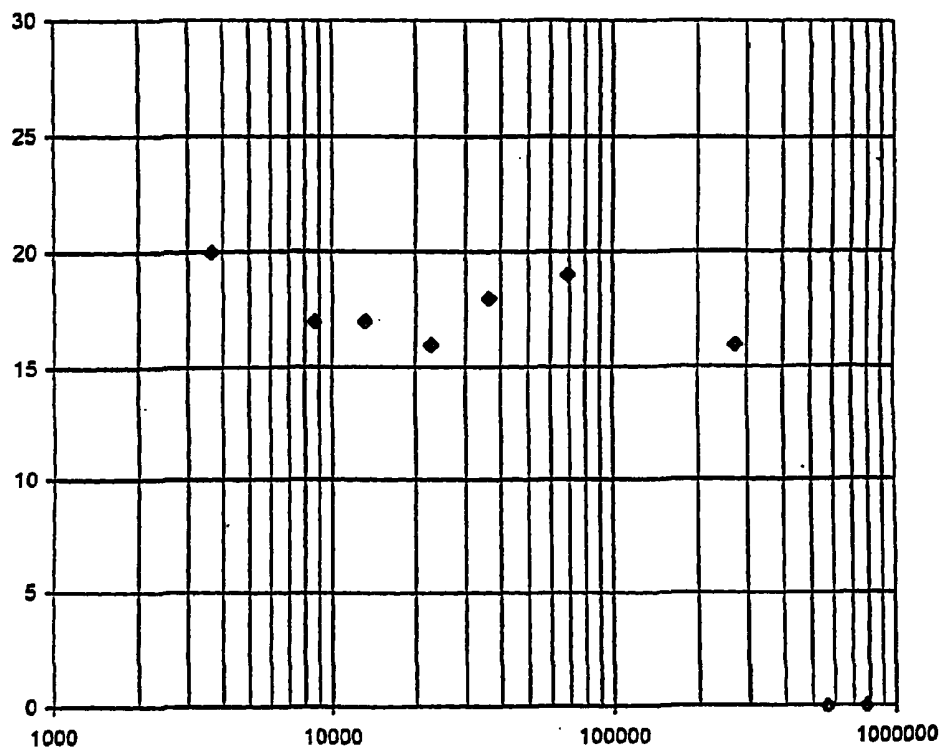


Figure 1