



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 34 334 T2** 2007.03.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 171 484 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 34 334.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/23896**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 954 897.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/058371**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 10/00** (2006.01)
C08F 4/631 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

126959 P	30.03.1999	US
387667	31.08.1999	US

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**FORD, Ray, Randal, Longview, TX 75605-1505, US;
DOOLEY, Alan, Kenneth, Longview, TX
75604-4323, US; VANDERBILT, James, Jeffrey,
Longview, TX 75604-3637, US; WHITFIELD,
Roxanna, Longview, TX 75604-2120, US;
WONDERS, George, Alan, Longview, TX
75604-2856, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFINEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyolefinen unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators und einer Verbindung, die eine Etherverknüpfung in Mengen umfasst, welche ausreichend sind, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsreaktor zu reduzieren. Die Verwendung einer Verbindung, welche eine Etherverknüpfung umfasst, als ein katalytisches Mittel, stellt ferner Polyolefine bereit, welche für Formungs- und Folienanwendungen geeignet sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyolefine, wie Polyethylen sind allgemein bekannt und bei vielen Anwendungen brauchbar. Insbesondere besitzen lineare Polyethylenpolymere Eigenschaften, welche sie von anderen Polyethylenpolymeren, wie verzweigten Ethylen-Homopolymeren, welche üblicherweise als LDPE (Polyethylen mit niedriger Dichte) bezeichnet werden, unterscheiden. Gewisse dieser Eigenschaften sind von Anderson et al., US-Patent Nr. 4 076 698, beschrieben worden.

[0003] Ein besonders brauchbares Polymerisationsmedium zur Herstellung von Polyethylen- und Polypropylenpolymeren ist ein Gasphasenverfahren. Beispiele davon sind in den US-Patenten Nrn. 3 709 853; 4 003 712; 4 011 382; 4 302 566; 4 543 399; 4 882 400; 5 352 749 und 5 541 270 und in dem kanadischen Patent Nr. 991 798 und in dem belgischen Patent Nr. 839 380 angeführt worden.

[0004] Ziegler-Natta-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen sind im Fachbereich allgemein bekannt und sind mindestens seit der Erteilung des US-Patentes Nr. 3 113 115 bekannt gewesen. Danach sind viele Patente erteilt worden, die sich auf neue oder verbesserte Ziegler-Natta-Katalysatoren beziehen. Beispielgebend für solche Patente sind die US-Patente Nrn. 3 594 330; 3 676 415; 3 644 318; 3 917 575; 4 105 847; 4 148 754; 4 256 866; 4 298 713; 4 311 752; 4 363 904; 4 481 301 und die Wiedererteilung 33 683.

[0005] Diese Patente beschreiben Ziegler-Natta-Katalysatoren, welche weithin dahingehend bekannt sind, dass sie üblicherweise aus einer Übergangsmetallkomponente und einem Co-Katalysator, welcher typischerweise eine Organo-Aluminiumverbindung ist, bestehen. Wahlfrei werden mit dem Katalysator Aktivatoren wie halogenierte Kohlenwasserstoffe und Aktivitätsmodifizierungsmittel, wie Elektronendonoren verwendet.

[0006] Die Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Ziegler-Natta-Polymerisations-Katalysatoren bei der Herstellung von Polyethylen ist in dem US-Patent Nr. 3 354 139 und in den Europäischen Patenten Nrn. EP 0 529 977 B1 und EP 0 703 246 A1 beschrieben. Wie beschrieben, können die halogenierten Kohlenwasserstoffe die Rate der Ethanbildung senken, die Katalysatoreffizienz verbessern und andere Effekte bereitstellen. Typisch für solche halogenierten Kohlenwasserstoffe sind monohalogen- und Polyhalogen-substituierte gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispielhafte aliphatische Verbindungen schließen Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Methylenjodid, Chloroform, Bromoform, Jodoform, Kohlenstofftrichlorid, Kohlenstofftetrabromid, Kohlenstofftetraiodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, Methylchloroform, Perchlorethylen und dergleichen ein. Beispielhafte alicyclische Verbindungen schließen Chlorcyclopropan, Tetrachlorcyclopentan und dergleichen ein. Beispielhafte aromatische Verbindungen schließen Chlorbenzol, Hexabrombenzol, Benzotrichlorid und dergleichen ein. Diese Verbindungen können einzeln oder als Mischungen davon verwendet werden.

[0007] Es ist ebenfalls allgemein bei der Polymerisation von Olefinen, insbesondere, wenn Ziegler-Natta-Katalysatoren zur Anwendung kommen, ggf. Elektronendonoren zu verwenden. Solche Elektronendonoren unterstützen häufig bei der Zunahme der Effizienz des Katalysators und/oder bei der Regulierung der Stereospezifität des Polymeren, wenn ein anderes Olefin als Ethylen polymerisiert wird. Elektronendonoren, die üblicherweise als Lewis-Basen bekannt sind, wenn sie während dem Katalysator-Herstellungsschritt verwendet werden, werden als interne Elektronendonoren bezeichnet. Elektronendonoren, wenn sie anders als während des Katalysator-Herstellungsschrittes verwendet werden, werden als externe Elektronendonoren bezeichnet. Zum Beispiel kann der externe Elektronendonator zu dem vorgebildeten Katalysator, zu dem Vorpolymer und/oder zu dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden.

[0008] Die Verwendung von Elektronendonoren im Bereich der Propylenpolymerisation ist allgemein bekannt und wird vornehmlich eingesetzt, um die ataktische Form des Polymeren zu verringern und die Herstellung der

isotaktischen Polymere zu steigern. Die Verwendung von Elektronendonoren verbessert im Allgemeinen die Produktivität des Katalysators bei der Herstellung von isotaktischem Polypropylen. Dies wird allgemein in dem US-Patent Nr. 4 981 930 gezeigt.

[0009] Auf dem Gebiet der Ethylenpolymerisation, wenn Ethylen mindestens 50 Gew.-% der gesamten im Polymer vorliegenden Monomere ausmacht, werden Elektronendonoren eingesetzt, um die Molekulargewichtsverteilung (MWD) des Polymeren und die Aktivität des Katalysators in dem Polymerisationsmedium zu regulieren. Beispielhafte Patente, welche die Verwendung von internen Elektronendonoren bei der Herstellung von Polyethylen beschreiben, sind die US-Patente Nrn. 3 917 575; 4 187 385; 4 256 866; 4 293 673; 4 296 223, Wiedererteilung 33 683; 4 302 565; 4 302 566 und 5 470 812. Die Verwendung eines externen Monoether-Elektronendonors, wie Tetrahydrofuran (THF), um die Molekulargewichtsverteilung zu regulieren, ist in dem US-Patent Nr. 5 055 535 gezeigt; und von externen Elektronendonoren, um die Reaktivität von Katalysatorteilchen zu regulieren, ist in dem US-Patent Nr. 5 410 002 gezeigt.

[0010] Veranschaulichende Beispiele von Elektronendonoren schließen Karbonsäuren, Karbonsäureester, Alkohole, Ether, Ketone, Amine, Amide, Nitrile, Aldehyde, Thioether, Thioester, Kohlensäureester, Organosiliciumverbindungen, die Sauerstoffatome und Phosphor enthalten, Arsen- oder Antimonverbindungen, welche durch eine organische Gruppe mittels eines Kohlenstoff- oder Sauerstoffatoms gebunden sind, ein.

[0011] Ein allgemein anzutreffendes Problem bei Polymerisationsverfahren, insbesondere bei Gasphasenpolymerisationsverfahren, ist die Bildung von Agglomeraten. Agglomerate können sich in verschiedenen Orten, wie dem Polymerisationsreaktor und den Leitungen zur Rückführung des Gasstroms, bilden. Als eine Konsequenz der Agglomeratbildung kann es notwendig sein, den Reaktor auszuschalten.

[0012] Wenn Agglomerate sich innerhalb des Polymerisationsreaktors bilden, können viele nachteilige Effekte vorliegen. Zum Beispiel können die Agglomerate die Entfernung vom Polymer aus dem Polymerisationsreaktor stören, indem das Polymerabzugssystem verstopft wird. Wenn ferner die Agglomerate fallen und ein Teil des Fluidisierungsgitters bedecken, kann ein Verlust der Fluidisierungseffizienz auftreten. Dies kann zur Bildung von größeren Agglomeraten führen, welche zum Verlust des gesamten Fluidisierungsbettes führen kann. In jedem Fall kann die Notwendigkeit zu einem Abschalten des Reaktors bestehen.

[0013] Es wurde herausgefunden, dass Agglomerate als ein Ergebnis der Anwesenheit von sehr feinen Polymerteilchen in dem Polymerisationsmedium gebildet werden können. Diese feinen Polymerteilchen können als ein Ergebnis der Einführung von feinen Katalysatorteilchen oder dem Aufbrechen des Katalysators innerhalb des Polymerisationsmediums vorliegen.

[0014] Man nimmt an, dass diese feinen Teilchen sich an den Innenwänden des Polymerisationsreaktors und der damit verbundenen Gerätschaft zur Rückführung des Gasstromes, wie zum Beispiel dem Wärmeaustauscher, ablagern und daran elektrostatisch haften. Wenn die feinen Teilchen aktiv bleiben, und die Polymerisationsreaktion voranschreitet, dann wachsen diese Teilchen in der Größe, was zur Bildung von Agglomeraten führt. Diese Agglomerate, wenn sie innerhalb des Polymerisationsreaktors gebildet werden, neigen dazu, in Form von Tafeln zu sein.

[0015] Es wurden mehrere Lösungen vorgeschlagen, um das Problem der Bildung von Agglomeraten in Gasphasen-Polymerisationsverfahren zu lösen. Diese Lösungen schließen die Deaktivierung der feinen Polymerteilchen, die Regulierung der Katalysatoraktivität und die Reduktion der elektrostatischen Ladung ein. Beispielhaft für die Lösungen sind folgende:

Die Europäische Patentanmeldung 0 359 444 A1 beschreibt die Einführung von kleinen Mengen eines Aktivitätsverzögerungsmittels in den Polymerisationsreaktor, um entweder die Polymerisationsrate oder den Gehalt des Übergangsmetalls in dem produzierten Polymer im Wesentlichen konstant zu halten. Man sagt, dass das Verfahren ein Polymer ohne Bildung von Agglomeraten erzeugt.

[0016] Das US-Patent 4 739 015 beschreibt die Verwendung von gasförmigen Sauerstoff enthaltenden Verbindungen oder flüssigen oder festen aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, um die Adhäsion des Polymers an sich selbst oder der Innenwand der Polymerisationsvorrichtung zu verhindern.

[0017] In dem US-Patent 4 803 251 ist ein Verfahren zur Senkung der Tafelbildung unter Nutzung einer Gruppe von chemischen Additiven beschrieben, welche sowohl positive als auch negative Ladungen in dem Reaktor erzeugen, und welche dem Reaktor in einer Menge von einigen wenigen Teilen pro Million (ppm) pro Anteil des Monomers hinzugefügt werden, um die Bildung von unerwünschten positiven oder negativen Ladungen

zu verhindern.

[0018] Andere Verfahren und andere Additive, welche verwendet werden können, um die elektrostatische Ladung in dem Wirbelbettreaktor zu neutralisieren, werden in den US-Patenten Nrn. 4 792 592; 4 803 251; 4 855 370; 4 876 320; 5 162 463; 5 194 526 und 5 200 477 gefunden.

[0019] Zusätzliche Verfahren zur Senkung oder Eliminierung der elektrostatischen Ladung schließen (1) die Installation von Mahlvorrichtungen in einem Wirbelbett (2) die Ionisierung von Gas oder Teilchen durch elektrische Entladung, um Ionen zu erzeugen, welche die elektrostatische Ladung auf den Teilchen neutralisieren, und (3) die Verwendung von radioaktiven Quellen, um eine Strahlung zu erzeugen, welche in der Lage ist, Ionen zu erzeugen, welche die elektrostatische Ladung auf den Teilchen neutralisieren.

[0020] Es wäre deshalb wünschenswert, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, insbesondere Polyethylen, bereitzustellen, wobei die mit der elektrostatischen Ladung assoziierten Probleme vermindert sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisierung eines Olefins und/oder eines Olefins und mindestens eines anderen oder mehrerer anderer Olefin(e), umfassend das Kontaktieren des Olefins und/oder des Olefins und mindestens eines anderen oder mehrerer anderer Olefin(e) mit mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, bestehend aus einer Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, und mindestens einem Ether, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid und Tetrahydropyran, unter Polymerisationsbedingungen in einem Polymerisationsmedium.

[0022] Der Ether liegt in einer Menge vor, die ausreicht, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein Niveau zu senken, die niedriger ist, als es jene wäre, die in dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Ethers auftreten würde.

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Senkung der elektrostatischen Ladung, die bei der Polymerisation eines Olefins und/oder eines Olefins und mindestens eines anderen oder mehrerer anderer Olefin(e) in einem Polymerisationsmedium in Gegenwart von mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, bestehend aus einer Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, umfasst, besteht, erzeugt wird, umfassend das Einführen von mindestens einem Ether in das Polymerisationsmedium, welche aus der Gruppe gewählt wird; die aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid und Tetrahydropyran besteht; und zwar in einer Menge, die ausreicht, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium zu senken.

[0024] Gegebenenfalls kann ein halogenierter Kohlenwasserstoff dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden.

[0025] Der Ether, wie er hierin definiert ist, der hierin definierte Co-Katalysator und der optionale halogenierte Kohlenwasserstoff können dem Polymerisationsmedium in einer beliebigen Weise hinzugesetzt werden. Der Ether, wie er hierin definiert ist, der halogenierte Kohlenwasserstoff und/oder der hierin definierte Co-Katalysator können dem Katalysator direkt vor der Zugabe zu dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden, oder sie können separat von dem Katalysator zu dem Polymerisationsmedium in einer im Fachbereich bekannten Art und Weise hinzugegeben werden. Zum Beispiel kann der Ether, wie er hierin definiert ist, ggf. mit dem Co-Katalysator vor Zugabe zu dem Polymerisationsmedium vorgemischt werden.

[0026] Wenn ein Gasphasen-Wirbelbettverfahren zur Polymerisation des Olefins eingesetzt wird, kann es vorteilhaft sein, den externen Elektronendonator, wie er hierin definiert wurde, vor der Wärmeabfuhrvorrichtung, zum Beispiel dem Wärmeaustauscher hinzuzusetzen, um die Rate des Foulings der Wärmeabfuhrvorrichtung zu senken, und zwar zusätzlicher zur Verringerung der elektrostatischen Ladung in dem Polymerisationsreaktor.

[0027] Alle Erwähnungen hierin in Bezug auf Elemente von Gruppen des Periodensystems werden bezüglich des Periodensystems der Elemente, wie es in "Chemical and Engineering News", 63 (5), 27, 1985 veröffentlicht wurde. In diesem Format werden die Gruppen von 1 bis 18 durchnummeriert.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0028] Ether, die in Übereinstimmung mit der Erfindung verwendet werden, sind Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid und Tetrahydropyran.

[0029] Der in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendete Co-Katalysator kann jedwede organometallische Verbindung oder Mischung davon sein, welche die Übergangsmetallkomponente in einem Ziegler-Natta-Katalysator bei der Polymerisation von Olefinen aktivieren kann. Insbesondere enthält die organometallische Co-Katalysatorverbindung, welche mit der Übergangsmetallkomponente umgesetzt wird, ein Metall, das aus den Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und/oder 14 des oben beschriebenen Periodensystems der Elemente gewählt wird. Beispiele für solche Metalle schließen Lithium, Magnesium, Kupfer, Zink, Bor, Silizium und dergleichen oder Mischungen davon ein.

[0030] Vorzugsweise ist die organometallische Co-Katalysatorverbindung mindestens eine Verbindung der Formel



oder Mischungen davon,
worin

X Wasserstoff, Halogen oder Mischungen von Halogenen, gewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Jod, ist;

n im Bereich von 0 bis 2 liegt;

E ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente ist, wie Bor, Aluminium und Gallium; und

R eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 100 Kohlenstoffatome und 0 bis 10 Sauerstoffatome enthält, verbunden an das Element der Gruppe 13 durch eine Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Bindung.

[0031] Beispielhaft für die zur Verwendung hierin geeignete R-Gruppe ist C₁₋₁₀₀-Alkyl, C₁₋₁₀₀-Alkoxy, C₂₋₁₀₀-Alkenyl, C₄₋₁₀₀-Dienyl, C₃₋₁₀₀-Cycloalkyl, C₃₋₁₀₀-Cycloalkoxy, C₃₋₁₀₀-Cycloalkenyl, C₄₋₁₀₀-Cyclodienyl, C₆₋₁₀₀-Aryl, C₇₋₁₀₀-Aralkyl, C₇₋₁₀₀-Aralkoxy und C₇₋₁₀₀-Alkaryl. Ebenfalls beispielhaft für die R-Gruppe sind Kohlenwasserstoffe, welche 1 bis 100 Kohlenstoffatome und 1 bis 10 Sauerstoffatome enthalten.

[0032] Beispielhaft für die Co-Katalysatorverbindungen, welche in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, worin n = 0 ist, sind Trimethylaluminium; Triethylboran; Triethylgallan; Triethylaluminium; Tri-n-propylaluminium; Tri-n-butylaluminium; Tri-n-pentylaluminium; Triisoprenylaluminium; Tri-n-hexylaluminium; Tri-n-heptylaluminium; Tri-n-octylaluminium; Triisopropylaluminium; Triisobutylaluminium; Tris(cyclohexylmethyl)aluminium; Dimethylaluminiummethoxid; Dimethylaluminiummethoxid; Diethylaluminiummethoxid und dergleichen. Beispielhaft für Verbindungen, worin n = 1 ist, sind Dimethylaluminiumchlorid; Diethylaluminiumchlorid; Di-n-propylaluminiumchlorid; Di-n-butylaluminiumchlorid; Di-n-pentylaluminiumchlorid; Diisoprenylaluminiumchlorid; Di-n-hexylaluminiumchlorid; Di-n-heptylaluminiumchlorid; Di-n-octylaluminiumchlorid; Diisopropylaluminiumchlorid; Diisobutylaluminiumchlorid; Bis(cyclohexylmethyl)aluminiumchlorid; Diethylaluminiumfluorid; Diethylaluminiumbromid; Diethylaluminiumjodid; Dimethylaluminiumhydrid; Diethylaluminiumhydrid; Di-n-propylaluminiumhydrid; Di-n-butylaluminiumhydrid; Di-n-pentylaluminiumhydrid; Diisoprenylaluminiumhydrid; Di-n-hexylaluminiumhydrid; Di-n-heptylaluminiumhydrid; Di-n-octylaluminiumhydrid; Diisopropylaluminiumhydrid; Diisobutylaluminiumhydrid; Bis(cyclohexylmethyl)aluminiumhydrid; Chlormethylaluminiummethoxid; Chlormethylaluminiummethoxid; Chlorethylaluminiummethoxid und dergleichen. Beispielhaft für Verbindungen, worin n = 2 ist, sind Methylaluminiumdichlorid; Ethylaluminiumdichlorid, n-Propylaluminiumdichlorid; n-Butylaluminiumdichlorid; n-Pentylaluminiumdichlorid; Isoprenylaluminiumdichlorid; n-Hexylaluminiumdichlorid, n-Heptylaluminiumdichlorid; n-Octylaluminiumdichlorid; Isopropylaluminiumdichlorid; Isobutylaluminiumdichlorid; (Cyclohexylmethyl)aluminiumdichlorid und dergleichen. Ebenfalls beispielhaft sind Alkylaluminiumsesquialkoxide wie Methylaluminiumsesquimethoxid; Ethylaluminiumsesquiethoxid; n-Butylaluminiumsesqui-n-butoxid und dergleichen. Ebenfalls beispielhaft sind Alkylaluminiumsesquihalogenide wie Methylaluminiumsesquichlorid; Ethylaluminiumsesquichlorid; Isobutylaluminiumsesquichlorid; Ethylaluminiumsesquifluorid; Ethylaluminiumsesquibromid; Ethylaluminiumsesquijodid und dergleichen.

[0033] Bevorzugt zur Verwendung hierin als Co-Katalysatoren sind Trialkylaluminiumverbindungen wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Triisohexylaluminium, Tri-2-methylpentylaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-decylaluminium; und Dialkylaluminiumhalogenide wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dibutylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid und Diethylaluminiumjodid; und Alkyla-

luminiumsesquihalogenide wie Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, n-Butylaluminiumsesquichlorid, Isobutylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquifluorid, Ethylaluminiumsesquibromid und Ethylaluminiumsesquijodid.

[0034] Am meisten bevorzugt zur Verwendung hierin als Co-Katalysatoren sind Trialkylaluminiumverbindungen wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Triisohexylaluminium, Tri-2-methylpentylaluminium, Tri-n-octylaluminium und Dialkylaluminiumhalogenide wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dibutylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid und Alkylaluminiumsesquihalogenide wie Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, n-Butylaluminiumsesquichlorid und Isobutylaluminiumsesquichlorid.

[0035] Mischungen von Verbindungen der obigen Formel X_nER_{3-n} können ebenfalls hierin als Co-Katalysator zum Einsatz kommen.

[0036] Jedweder halogenierte Kohlenwasserstoff kann in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Sofern erwünscht kann mehr als ein halogener Kohlenwasserstoff verwendet werden. Typisch für solche halogenierten Kohlenwasserstoffe sind monohalogen- und polyhalogen-substituierte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0037] Bevorzugt zur Verwendung in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Dichlormethan; Dibrommethan; Chloroform; Kohlenstofftetrachlorid; Bromchlormethan; Chlorfluormethan; Bromdichlormethan; Chlordifluormethan; Fluordichlormethan; Chlortrifluormethan; Fluortrichlormethan; 1,2-Dichlorethan; 1,2-Dibromethan; 1-Chlor-1-fluorethan; 1-Chlor-1,1-difluorethan; 1-Chlor-1,2-difluorethan; 2-Chlor-1,1-difluorethan; 1,1,1,2-Tetrafluorethan; 1,1,1,2-Tetrachlorethan; 2-Chlor-1,1,1-trifluorethan; 1,1-Dichlor-2,2-difluorethan; 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan; Hexafluorethan; Hexachlorethan; Chlorpentafluorethan; 1,2-Dibromtetrachlorethan; 1,1,2,2-Tetrachlorethylen; 1-Chlor-1,2-trifluorethylen; 1-Fluor-1,2,2-trichlorethylen; Hexafluorpropen; Hexachlorcyclopentadien und Hexachlorpropen.

[0038] Am meisten bevorzugt zur Verwendung in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Dichlormethan; Chloroform; Kohlenstofftetrachlorid; Chlorfluormethan; Chlordifluormethan; Dichlordifluormethan; Fluordichlormethan; Chlortrifluormethan; Fluortrichlormethan; 1,2-Dichlorethan; 1,2-Dibromethan; 1,1,1,2-Tetrachlorethan; 2-Chlor-1,1,1-Trifluorethan; 1,1-Dichlor-2,2-difluorethan; 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan; Hexafluorethan; Hexachlorethan; Hexafluorpropen; Hexachlorcyclopentadien und Hexachlorpropen.

[0039] Die halogenierten Kohlenwasserstoffe können einzeln oder als Mischungen davon verwendet werden.

[0040] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung eines geeigneten Verfahrens, zum Beispiel in Lösung, Aufschlämmung und Gasphase, durchgeführt werden. Ein besonders wünschenswertes Verfahren zur Herstellung von Polyolefinpolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Gasphasen-Polymerisationsverfahren, welches vorzugsweise einen Wirbelbettreaktor verwendet. Dieser Typ von Reaktor und Mittel zum Betrieb des Reaktors sind allgemein bekannt und vollständig in den US-Patenten Nummern 3 709 853; 4 003 712; 4 011 382; 4 012 573; 4 302 566; 4 543 399; 4 882 400; 5 352 749; 5 541 270; dem kanadischen Patent Nummer 991 798 und dem belgischen Patent Nummer 839 380 beschrieben. Diese Patente beschreiben Gasphasen-Polymerisationsverfahren, wobei das Polymerisationsmedium entweder mechanisch gerührt oder durch einen kontinuierlichen Fluss des gasförmigen Monomeren und Verdünnungsmittels fluidisiert wird. Der gesamte Inhalt dieser Patente ist hierin durch den Bezug darauf einbezogen.

[0041] Im Allgemeinen kann das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung als ein kontinuierliches Gasphasenverfahren wie einem Wirbelbettverfahren beeinflusst werden. Ein Wirbelbettreaktor zur Verwendung bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst typischerweise eine Reaktionszone und eine sogenannte Geschwindigkeitsreduktionszone. Die Reaktionszone umfasst ein Bett von wachsenden Polymerpartikeln, gebildeten Polymerpartikeln und einer kleinen Menge an Katalysatorteilchen, die durch den kontinuierlichen Fluss des gasförmigen Monomeren und Verdünnungsmittels verwirbelt werden, um die Polymerisationswärme durch die Reaktionszone zu entfernen. Gegebenenfalls können einige der rezirkulierten Gase gekühlt und zur Bildung von Flüssigkeiten komprimiert werden, was die Wärmeabfuhrkapazität des zirkulierenden Gasstroms erhöht, wenn sie zu der Reaktionszone zurückgegeben werden. Eine geeignete Rate des Gasstroms kann leicht durch ein einfaches Experiment bestimmt werden. Die Wiederauffüllung von gasförmigen Monomer zu dem zirkulierenden Gasstrom geschieht mit einer Rate, die der Rate entspricht, mit der teilchen-

förmiges Polymerprodukt und Monomer, das damit assoziiert ist, aus dem Reaktor abgezogen wird, und die Zusammensetzung des durch den Reaktor geleiteten Gases wird so eingestellt, dass im Wesentlichen eine gasförmige Steady-State-Zusammensetzung innerhalb der Reaktionszone aufrechterhalten wird. Das die Reaktionszone verlassende Gas wird zu der Geschwindigkeitsreduktionszone geleitet, wo mitgerissene Teilchen entfernt werden. Feinere mitgerissene Teilchen und Staub können in einem Zyklon und/oder feinen Filter entfernt werden. Das Gas wird durch einen Wärmeaustauscher geleitet, wobei die Polymerisationswärme entfernt wird, in einen Kompressor komprimiert wird und dann zu der Reaktionszone zurückgeführt wird.

[0042] Genauer gesagt, liegt die Reaktortemperatur des hierin beschriebenen Wirbelbettverfahrens im Bereich von 30 °C bis 150 °C. Im Allgemeinen wird die Reaktortemperatur bei der höchsten Temperatur betrieben, welche möglich ist, wobei die Sintertemperatur des Polymerproduktes innerhalb des Reaktors berücksichtigt wird.

[0043] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist zur Herstellung von Homopolymeren von Olefinen, insbesondere Ethylen, und/oder Copolymeren, Terpolymeren und dergleichen von Olefinen, insbesondere Ethylen, und mindestens einem anderen oder mehreren anderen Olefin(en) geeignet. Vorzugsweise sind die Olefine Alpha-Olefine. Die Olefine können zum Beispiel 2 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt zur Herstellung hierin durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Polyethylene. Solche Polyethylene sind vorzugsweise Homopolymere von Ethylen und Interpolymere von Ethylen und mindestens einem Alpha-Olefin, wobei der Ethylengehalt mindestens 50 Gew.-% der Gesamten involierten Monomere beträgt. Beispielhafte Olefine, welche hierin zur Anwendung kommen können, sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 4-Methylpent-1-en, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen und dergleichen. Ebenfalls brauchbar hierin sind Polyene wie 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, 4-Vinylcyclohex-1-en, 1,5-Cyclooctadien, 5-Vinyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen und Olefine, welche in situ in dem Polymerisationsmedium gebildet werden. Wenn Olefine in situ in dem Polymerisationsmedium gebildet werden, kann die Bildung von linearen Polyolefinen, welche eine langkettige Verzweigung enthalten, auftreten.

[0044] Die Polymerisationsreaktion der vorliegenden Erfindung wird in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators durchgeführt, welcher mindestens ein Übergangsmetall und mindestens eine organometallische Co-Katalysatorverbindung umfasst. Bei dem Verfahren der Erfindung können die Katalysatorkomponenten in einer im Fachbereich bekannten Weise eingeführt werden. Zum Beispiel können die Katalysatorkomponenten direkt in das Polymerisationsmedium in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen frei fließenden Pulvers eingeführt werden. Die Katalysatorkomponenten können vorgemischt werden, um einen aktivierten Katalysator vor der Zugabe zu dem Polymerisationsmedium zu bilden; die Komponenten können separat dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden; oder die Komponenten können vorgemischt und dann mit einem oder mehreren Olefinen kontaktiert werden, um ein Präpolymer zu bilden, und dann dem Polymerisationsmedium in Präpolymerform hinzugesetzt werden. Wenn die Katalysatorkomponenten vor der Einführung in den Reaktor vorgemischt werden, kann jedwede Elektronendonatorverbindung dem Katalysator hinzugesetzt werden, um das Aktivitätsniveau des Katalysators zu regulieren. Ferner können, während die Polymerisationsreaktion in Gegenwart des Ziegler-Natta-Katalysators durchgeführt wird, wie oben beschrieben, eine oder mehrere zusätzliche organometallische Verbindungen hinzugesetzt werden. Die zusätzliche organometallische Verbindung kann die gleiche oder eine andere von der sein, welche zur Bildung des Ziegler-Natta-Katalysators verwendet wird.

[0045] Die hierin verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren sind in der Industrie allgemein bekannt. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren bestehen in ihrer einfachsten Form aus einer Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, umfasst. Das Metall der Übergangsmetallkomponente ist ein Metall, welches aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und/oder 10 des Periodensystems der Elemente, wie veröffentlicht in "Chemical and Engineering News", 63 (5), 27, 1985, gewählt wird. In diesem Format sind die Gruppen mit 1-18 durchnummeriert. Beispiele für solche Übergangsmetalle sind Titan, Zirkonium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und dergleichen, und Mischungen davon. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Übergangsmetall aus der Gruppe gewählt, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Chrom besteht, und in einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall Titan. Der Ziegler-Natta-Katalysator kann ggf. Magnesium und/oder Chlor enthalten. Solche Magnesium und Chlor enthaltenden Katalysatoren können in einer im Fachbereich bekannten Weise hergestellt werden.

[0046] Eine beliebige oder alle Komponenten des Ziegler-Natta-Katalysators können auf einem Träger geträgert werden. Der Träger kann jedes beliebige teilchenförmige organische oder anorganische Material sein.

Vorzugsweise sollte die Trägerteilchengröße nicht größer als 200 Mikrometer im Durchmesser sein. Die am meisten bevorzugte Teilchengröße des Trägermaterials kann leicht durch ein Experiment festgestellt werden. Vorzugsweise sollte der Träger eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 200 Mikrometer im Durchmesser, stärker bevorzugt von 10 bis 150 Mikrometer und am meisten bevorzugt von 20 bis 100 Mikrometer besitzen.

[0047] Beispiele für geeignete anorganische Träger schließen Metalloxide, Metallhydroxide, Metallhalogenide oder andere Metallsalze, wie Sulfate, Carbonate, Phosphate, Nitrate und Silicate, ein. Beispielhaft für anorganische Träger, die zur Verwendung hierin geeignet sind, sind Verbindungen von Metallen der Gruppen 1 und 2 des Periodensystems der Elemente, wie Salze von Natrium oder Kalium und Oxide oder Salze von Magnesium oder Calcium, zum Beispiel die Chloride, Sulfate, Carbonate, Phosphate oder Silicate von Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium und die Oxide oder Hydroxide von zum Beispiel Magnesium oder Calcium. Ebenfalls geeignet zur Verwendung sind anorganische Oxide, wie Silica, Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid, Boroxid, silanisiertes Silica, Silicahydrogele, Silicaxeroge, Silicaaeroge und gemischte Oxide wie Talksarten, Silica/Chromoxid, Silica/Chromoxid/Titanoxid, Silica/Aluminiumoxid, Silica/Titanoxid, Silica/Magnesiumoxid, Silica/Magnesiumoxid/Titanoxid, Aluminiumphosphatgele, Silica-Co-Gele und dergleichen. Die anorganischen Oxide können kleine Mengen an Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und Oxiden, wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O und Li_2O , enthalten. Träger, welche mindestens eine Komponente, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus SiO_2 , Al_2O_3 oder Mischungen davon, als eine Hauptkomponente enthalten, sind bevorzugt.

[0048] Beispiele für geeignete organische Träger schließen Polymere wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Interpolymere von Ethylen und Alpha-Olefinen, Polystyrol und funktionalisiertes Polystyrol ein.

[0049] In dem Fall, dass der Katalysator in Präpolymerform zu verwenden ist, kann die organometallische Co-Katalysator-Verbindung, welche zur Bildung des Präpolymeren verwendet wird, eine beliebige organometallische Verbindung sein, die ein Metall der Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und 14 des oben beschriebenen Periodensystems der Elemente umfasst. Beispiele für solche Metalle sind Lithium, Magnesium, Kupfer, Zink, Bor, Silizium und dergleichen. Wenn ein Präpolymer in dem Polymerisationsmedium zur Anwendung kommt, kann ein oder können mehrere zusätzliche organometallische Co-Katalysator(en), sofern verwendet, gleich oder unterschiedlich sein, wie der, welcher bei der Herstellung des Präpolymeren zur Anwendung kommt. Der Ether, welcher zur Senkung der elektrostatischen Ladung und/oder des halogenierten Kohlenwasserstoffs verwendet wird, kann dem Präpolymer hinzugesetzt werden.

[0050] Der Katalysator kann herkömmliche Komponenten zusätzlich zu der Übergangsmetallkomponente und der Co-Katalysatorkomponente enthalten. Zum Beispiel kann jedwede Magnesiumverbindung, halogener Kohlenwasserstoff und dergleichen hinzugesetzt werden.

[0051] Ferner kann zu dem Katalysator jeder beliebige interne Elektronendonator hinzugegeben werden. Die interne Elektronendonatorverbindung wird vorzugsweise aus der Gruppe gewählt, die aus Ethern, Thioethern, Estern, Thioestern, Aminen, Amiden, Ketonen, Nitrilen, Phosphinen, Silanen, Säureanhydriden, Säurehalogeniden, Säureamiden, Aldehyden und organischen Säurederivaten besteht. Stärker bevorzugt als interne Elektronendonoren sind Verbindungen, welche 1 bis 50 Kohlenstoffatome und 1 bis 30 Heteroatome eines Elementes, oder Mischungen davon, gewählt aus den Gruppen 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, enthält.

[0052] Der Ziegler-Natta-Katalysator kann mittels eines beliebigen Verfahrens hergestellt werden, welches im Fachbereich bekannt ist. Der Katalysator kann in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen frei fließenden Pulvers sein. Die Menge an verwendeten Ziegler-Natta-Katalysator ist die, welche ausreichend ist, um die Herstellung der gewünschten Menge des Polyolefins zu ermöglichen.

[0053] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird der Co-Katalysator bzw. die Co-Katalysatoren dem Polymerisationsmedium in einer Menge hinzugesetzt, die ausreicht, um die Herstellung des gewünschten Polyolefins zu beeinflussen. Es ist bevorzugt, den Katalysator bzw. die Katalysatoren in einem Molverhältnis von Co-Katalysator bzw. Co-Katalysatoren zu Übergangsmetallkomponente bzw. Übergangsmetallkomponenten des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von 0,5 : 1 bis 100 : 1 zu verwenden. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt das Molverhältnis von Co-Katalysator(en) zu Übergangsmetallkomponente(n) im Bereich von 0,5 : 1 bis 50 : 1.

[0054] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird der Ether, welcher verwendet wird, um die Reduktion der elektrostatischen Ladung zu beeinflussen, in einer beliebigen Wei-

se hinzugesetzt. Zum Beispiel kann der Ether zu dem vorgewählten Katalysator zu dem Präpolymer des Präpolymerisationsschrittes, zu dem vorgebildeten Präpolymer und/oder zu dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden. Der Ether kann wahlweise mit dem Co-Katalysator vorgemischt werden. Der Ether wird in einer beliebigen Menge hinzugesetzt, die ausreicht, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein Niveau zu reduzieren, welches niedriger ist, als es im gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Ethers auftreten würde. Es ist bevorzugt, den Ether in einem molaren Verhältnis von Ether zur Übergangsmetallkomponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von 0,01 : 1 bis 100 : 1 hinzuzusetzen. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt das Molverhältnis des Ethers zur Übergangsmetallkomponente im Bereich von 0,1 : 1 bis 50 : 1.

[0055] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung kann der halogenierte Kohlenwasserstoff zum Polymerisationsmedium in einer Menge hinzugesetzt werden, die ausreicht, um die Herstellung des gewünschten Polyolefins zu beeinflussen. Es ist bevorzugt, den halogenierten Kohlenwasserstoff in einem Molverhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zur Übergangsmetallkomponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von 0,001 : 1 bis 100 : 1 hinzuzusetzen. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt das Molverhältnis von halogenierten Kohlenwasserstoff zur Übergangsmetallkomponente im Bereich von 0,001 : 1 bis 10 : 1.

[0056] Das Molgewicht des durch die vorliegende Erfindung hergestellten Polyolefins kann in einer beliebigen bekannten Weise, zum Beispiel durch Verwendung von Wasserstoff, reguliert werden. Die Molekulargewichtskontrolle von Polyethylen kann zum Beispiel durch eine Zunahme im Schmelzindex (I_2) des Polymers festgestellt werden, wenn das Molverhältnis von Wasserstoff zum Ethylen in dem Polymerisationsmedium erhöht wird.

[0057] Jedwedes herkömmliche Additiv kann den Polyolefinen, die durch die vorliegende Erfindung erhalten werden, hinzugesetzt werden. Beispiele für die Additive schließen Nukleierungsmittel, Wärmestabilisatoren, Antioxidantien vom Phenol-Typ, Schwefel-Typ und Phosphor-Typ, Schmiermittel, antistatische Mittel, Dispergiermittel, Kupferschädigungsinhibitoren, Neutralisierungsmittel, Schäumungsmittel, Weichmacher, Antischäumungsmittel, Flammenverzögerer, Vernetzungsmittel, Fließfähigkeitsverbesserer wie Peroxide, Ultraviolettlichtabsorber, Lichtstabilisatoren, Verwitterungsstabilisatoren, Schweißfestigkeitsverbesserer, Gleitmittel, Anti-Blocking-Mittel, Mittel gegen Nebel- bzw. Schleierbildung, Farbstoffe, Pigmente, natürliche Öle, synthetische Öle, Wachse, Füllstoffe und Kautschukbestandteile.

[0058] Die Polyolefine, insbesondere Polyethylene, der vorliegenden Erfindung können zu Folien mittels jeder beliebigen im Fachbereich bekannten Technik hergestellt werden. Zum Beispiel können Filme bzw. Folien durch die allgemein bekannten Gussfolien-, Glasfolien- und Extrusionsbeschichtungstechniken hergestellt werden.

[0059] Ferner können die Polyolefine, insbesondere Polyethylene, zu anderen Herstellungserzeugnissen wie geformten Artikeln, beliebige der allgemein bekannten Techniken fabriziert werden.

[0060] Die Erfindung wird leichter durch den Bezug auf die folgenden Beispiele verständlich. Es gibt natürlich viele andere Formen dieser Erfindung, welche jenen im Fachbereich Erfahrenen ersichtlich werden, sobald die Erfindung vollständig beschrieben worden ist, und es wird demzufolge erkannt werden, dass diese Beispiele nur für den Zweck der Veranschaulichung angeführt werden, und nicht so auszulegen sind, dass sie den Umfang dieser Erfindung in irgendeiner Weise beschränken. Alle hierin angeführten US-Patente sind durch den Bezug darauf in ihrer Gesamtheit eingeschlossen.

Beispiele

[0061] In den folgenden Beispielen wurden die unten aufgelisteten Testprozeduren bei der Evaluierung der analytischen Eigenschaften der hierin beschriebenen Polyolefine verwendet.

- a) Die Dichte wird gemäß ASTM D-4883 aus einer gemäß ASTM D1928 gemachten Tafel bestimmt;
- b) Der Schmelzindex (MI), I_2 , wird gemäß ASTM D-1238, Bedingung E, gemessen bei 190 °C, bestimmt und als Dezigramm pro Minute angegeben;
- c) Titanrestgehalt im Produkt. Der Titanrestgehalt in dem Produkt wird mittels Röntgenstrahl-Fluoreszenzspektroskopie (XRF) unter Verwendung eines Philips Sequential-Röntgenstrahl-Spektrometers, Modell PW 1480, gemessen. Die zu evaluierenden Proben des Polymers wurden zu einer kreisförmigen Tafel von etwa 43 mm im Durchmesser kompressionsgeformt, sodass sie zu dem Probenhalter auf dem Spektrometer passte und eine Dicke von 3 bis 5 mm besaß und eine glatte flache Oberfläche aufwies. Die geformten Test-

stücke wurden dann in die XRF-Einheit gestellt, und die Röntgenstrahlfluoreszenz, welche durch das Titan in der Testprobe entstand, wurde gemessen. Der Titanrestgehalt wurde dann basierend auf einer Eichkurve bestimmt, die durch Messungen von Polyethylen Eichprüfstücken, die eine bekannte Menge an Titan enthielten, erhalten worden war. Der Titanrestgehalt wird als Teile pro Million (ppm) in Bezug auf die Polymermatrix angegeben.

In den Beispielen verwendete Ziegler-Natta-Katalysatoren

[0062] Der in den Beispielen 1, 2 und 3 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wurde gemäß Beispiel 1-a von der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt. Der Katalysator wurde in Präpolymerform verwendet und wurde gemäß Beispiel 1-b der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt. Ein Präpolymer, welches 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan enthielt, wurde dadurch erhalten. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator I bezeichnet.

[0063] Der in den Beispielen 4 und 5 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wurde von der Toho Titanium Company, Limited unter dem Produktnamen THC-C erhalten. Der Katalysator war ein auf Titan basierender Katalysator, welcher auf Magnesiumchlorid geträgert war bzw. davon unterstützt wurde. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator II bezeichnet.

[0064] Der im Beispiel 6 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wurde von Grace Davison, Baltimore, Maryland unter dem Handelsnamen XPO-5021 erhalten. Der Katalysator war ein auf Titan basierender Katalysator, der auf Silica geträgert war. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator III bezeichnet.

Polymerisationsverfahren

[0065] Das in den hierin beschriebenen Beispielen 1 – 6 verwendete Polymerisationsverfahren wurde in einem Wirbelbettreaktor zur Gasphasenpolymerisation durchgeführt, welcher aus einem vertikalen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,74 Metern und einer Höhe von 7 Metern bestand und durch eine Geschwindigkeitsreduktionskammer umgeben war. Der Reaktor wurde in seinem unteren Bereich mit einem Fluidisierungsgitter und mit einer Außenleitung für das Recyclinggas ausgestattet, welche den oberen Teil der Geschwindigkeitsreduktionskammer mit dem unteren Teil des Reaktors an einem Punkt unterhalb des Fluidisierungsgitters verbindet. Die Recyclingleitung ist mit einem Kompressor für das Zirkulationsgas und einer Wärmetransfervorrichtung wie einem Wärmeaustauscher ausgestattet. Insbesondere führen die Leitungen zur Zuführung von Ethylen, einem Olefin wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandteile der gasförmigen Reaktionsmischung, welche durch das Wirbelbett geleitet werden, darstellen, in die Recyclingleitung. Oberhalb des Fluidisierungsgitters enthält der Reaktor ein Wirbelbett, das aus einem Polyethylenpulver besteht, das durch Teilchen mit einem gewichtsmittleren Durchmesser von 0,5 mm bis 1,4 mm aufgebaut wird. Die gasförmige Reaktionsmischung, welche Ethylen, Olefincomonomer, Wasserstoff, Stickstoff und kleinere Mengen an anderen Komponenten enthält, führt durch das Wirbelbett unter einem Druck, welcher im Bereich von 280 psig (1,93 MPa) bis 300 psig (2,07 MPa) liegt, mit einer abnehmenden Fluidisierungsgeschwindigkeit, welche hierin als Fluidisierungsgeschwindigkeit bezeichnet wird, welche im Bereich von 1,6 Fuß pro Sekunde (49 cm/s) bis 2,0 Fuß pro Sekunde (61 cm/s) liegt.

[0066] In den Beispielen 1 bis 3 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, Katalysator I, wie oben in der Präpolymerform beschrieben, portionsweise in den Reaktor eingeführt. Der besagte Katalysator enthielt Magnesium, Chlor und Titan. Die Präpolymerform enthielt 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan und eine Menge von Tri-n-octylaluminium (TnOA), so dass das Molverhältnis, Al/Ti, im Bereich von 0,9 : 1 bis 1,0 : 1 lag. In Beispielen 4 und 5 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, Katalysator II, welcher von Toho Titanium Company, Limited vertrieben wird, direkt in den Reaktor eingeführt, ohne dass er zu einem Präpolymer gebildet worden war. Im Beispiel 6 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, Katalysator III, welcher von Grace Davison vertrieben wird, direkt in den Reaktor eingeführt, ohne dass er zu einem Präpolymer gebildet worden war. Die Rate der Einführung des Präpolymeren oder Katalysators in den Reaktor wurde für jeden gegebenen Satz an Bedingungen zum Erreichen der gewünschten Produktionsrate eingestellt. Während der Polymerisation wurde der Co-Katalysator kontinuierlich in die Leitung zum Recycling der gasförmigen Reaktionsmischung an einem Punkt, die stromabwärts der Wärmetransfervorrichtung gelegen war, eingeführt. Die Zuführrate des Co-Katalysators wird als Molverhältnis von Trialkylaluminium zu Titan (Al/Ti) ausgedrückt und wird als Verhältnis von Co-Katalysator-Zuführrate (in Mol Trialkylaluminium pro Stunde) zum Katalysator oder als Präpolymer-Zuführrate (in Mol Titan pro Stunde) definiert. Wahlweise wurde eine Lösung von Chloroform (CHCl_3) in n-Hexan bei einer Konzentration von 0,5 Gewichtsprozent kontinuierlich in die Leitung zum Recycling der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Zuführrate des halogenierten Kohlenwasserstoffs wird als ein Molverhältnis von CHCl_3

zu Titan (CHCl_3/Ti) ausgedrückt und wird als Verhältnis der CHCl_3 -Zuführrate (in Mol CHCl_3 pro Stunde) zum Katalysator oder Präpolymer-Zuführrate (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

[0067] Tetrahydrofuran (THF), wenn es in den nachfolgenden Beispielen zur Anwendung kam, war der Ether, welcher verwendet wurde, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium zu senken. Eine Lösung von THF in n-Hexan kann bei einer Konzentration von 1 Gewichtsprozent kontinuierlich in die Leitung zum Recycling der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt werden. Die Zuführrate von THF wird als Molverhältnis von THF zu Titan (THF/Ti) ausgedrückt und wird als Verhältnis der THF-Zuführrate (in Mol THF pro Stunde) zum Katalysator oder Präpolymer-Zuführrate (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

[0068] Die elektrostatische Ladung des Wirbelbetts wurde durch ein Correflow Modell 3400 Electrostatic Monitor (ESM), vertrieben von der Auburn International, Inc. von Danvers, Massachusetts, vertrieben. Die Elektrostatissonde wurde in dem vertikalen zylindrischen Bereich des Reaktors in einer Höhe installiert, sodass sie sich innerhalb des Wirbelbettes von Polymerteilchen befand. Die elektrostatische Sonde misst den Stromfluss zwischen dem Polymerisationsmedium und dem Grund. Eine Verringerung in der elektrostatischen Ladung wird als eine Verringerung in der absoluten Höhe des gemessenen Stroms und/oder einer Verringerung in der Variabilität des gemessenen Stromes definiert.

BEISPIEL 1 (VERGLEICHEND)

Herstellung eines ETHYLEN/1-HEXEN-INTERPOLYMERS mit Katalysator I ohne Zugabe von Ether a

[0069] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in der Tabelle 1 angeführt. Das Molverhältnis von CHCl_3 zu Titan war 0,03. Das Verfahren wurde ohne Zugabe des Ethers durchgeführt. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, was frei von Agglomerat war, von dem Reaktor mit einer Rate von 210 lb/h (Pounds pro Stunde) (95,3 kg/h) abgezogen. Das Ethylen/1-Hexen-Interpolymer besaß eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm^3), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16, I_2}$ von 0,9 dg/min und ein Titanrestniveau von 10,5 ppm.

[0070] Der Grad der elektrostatischen Ladung in dem Wirbelbett wurde, wie oben beschrieben, gemessen.

BEISPIEL 2

Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymers mit Katalysator I unter Zugabe des Ethers

[0071] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in der Tabelle 1 angeführt. Das Molverhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 6 : 1. Das Molverhältnis von CHCl_3 zu Titan betrug 0,04 : 1. Das Verfahren wurde unter Zugabe von THF durchgeführt. Der Ether wurde verwendet, um die Verringerung der elektrostatischen Ladung zu bewirken. Das Molverhältnis von THF zu Titan betrug 3 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, welches frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 221 lb/h (100 kg/h) abgezogen. Das Polyethylen besaß eine Dichte von 0,917 g/cc (g/cm^3), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16, I_2}$ von 0,9 dg/min und ein Titanrestanteil von 5,2 ppm.

[0072] Der Grad der elektrostatischen Ladung in dem Wirbelbett wurde, wie oben beschrieben, gemessen. Es wurde herausgefunden, dass die Zugabe von THF den Grad der elektrostatischen Ladung in dem Wirbelbett im Vergleich zu dem Grad, der im Beispiel 1 gemessen wurde, senkte.

BEISPIEL 3

Herstellung eines ETHYLEN/1-HEXEN-INTERPOLYMERS mit Katalysator I unter Zugabe des Ethers

[0073] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in der Tabelle 1 angeführt. Das Molverhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 6 : 1. Das Molverhältnis von CHCl_3 zu Titan betrug 0,05 : 1. Das Verfahren wurde unter Zugabe von THF durchgeführt. Das Molverhältnis von THF zu Titan betrug 7 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, welches frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 205 lb/h (93,0 kg/h) abgezogen. Das Polyethylen besaß eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm^3), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16, I_2}$ von 1,0 dg/min und ein Titanrestanteil von 14,1 ppm.

[0074] Der Grad der elektrostatischen Ladung in dem Wirbelbett wurde, wie oben beschrieben, gemessen.

Es wurde herausgefunden, dass die Zugabe einer größeren Menge von THF, als die, welche in Beispiel 2 vorlag, den Grad der elektrostatischen Ladung im Vergleich zu dem Grad, der in Beispiel 2 gemessen wurde, senkte.

BEISPIEL 4 (VERGLEICHEND)

Herstellung eines ETHYLEN/1-HEXEN-INTERPOLYMERS mit Katalysator II ohne Zugabe des Ethers

[0075] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in der Tabelle 1 angeführt. Das Molverhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 30 : 1. Das Verfahren wurde ohne Zugabe des Ethers durchgeführt. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, welches frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 229 lb/h (104 kg/h) gezogen. Das Polyethylen besaß eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm^3), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16, I_2}$ von 0,9 dg/min und einen Titanrestanteil von 0,8 ppm.

[0076] Der Grad der elektrostatischen Ladung in dem Wirbelbett wurde, wie oben beschrieben, gemessen.

BEISPIEL 5

Herstellung eines ETHYLEN/1-HEXEN-INTERPOLYMERS mit Katalysator II unter Zugabe des Ethers

[0077] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in der Tabelle 1 angeführt. Das Molverhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 19 : 1. Das Molverhältnis von CHCl_3 zu Titan betrug 0,06 : 1. Das Verfahren wurde unter Zugabe von THF durchgeführt. Das Molverhältnis von THF zu Titan betrug 2,5 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, welches frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 201 lb/h (91,2 kg/h) gezogen. Das Polyethylen besaß eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm^3), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16, I_2}$ von 0,8 dg/min und einen Titanrestanteil von 1,1 ppm.

[0078] Der Grad der elektrostatischen Ladung in dem Wirbelbett wurde, wie oben beschrieben, gemessen. Es wurde herausgefunden, dass die Zugabe von THF den Grad der elektrostatischen Ladung in dem Wirbelbett im Vergleich zu dem Grad, der in Beispiel 4 gemessen wurde, senkte.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Harzeigenschaften für die Beispiele 1 bis 5

	Beispiele				
	1	2	3	4	5
Reaktordruck, psig	287	284	287	295	294
(MPa)	1,98	1,96	1,98	2,03	2,03
Reaktortemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	86	86	86	85	85
Fluidisierungsgeschwindigkeit, ft/sec	1,75	1,63	1,71	1,78	1,85
(cm/s)	53,3	49,7	52,1	54,3	56,4
Massedichte unter Fluidisierung (lb/ft^3)	16,0	17,6	17,6	17,1	18,1
(g/cm^3)	0,256	0,282	0,282	0,274	0,290
Reaktorbetthöhe, ft	11	16	16	10	10
(m)	3,4	4,9	4,9	3,0	3,0
Ethylen (C_2) (Mol-%)	39,4	29,3	29,0	27,7	25,2
H_2/C_2 (Molverhältnis)	0,163	0,129	0,162	0,210	0,283

1-Hexen/C ₂ (Molverhältnis)	0,135	0,154	0,173	0,175	0,193
Katalysatornummer	I	I	I	II	II
Co-Katalysator	--	TMA	TMA	TMA	TMA
Al/Ti (Molverhältnis)	0	6	6	30	19
Der Ether	--	THF	THF	--	THF
THF/Ti (Molverhältnis)	0	3	7	0	2,5
CHCl ₃ /Ti (Molverhältnis)	0,03	0,04	0,05	0	0,06
Produktionsrate, lb/h	210	221	205	229	201
(kg/h)	95,3	100	93,0	104	91,2
Raumzeitausbeute (kg/h-m ³)	67,4	48,0	45,1	78,3	72,8
Resttitan (ppm)	10,5	5,2	14,1	0,8	1,1
Dichte (g/cc, g/cm ³)	0,918	0,917	0,918	0,918	0,918
Schmelzindex, I ₂ , (dg/min)	0,9	0,9	1,0	0,9	0,8

BEISPIEL 6

Herstellung eines ETHYLEN/1-HEXEN-INTERPOLYMERS mit Katalysator III mit und ohne der Zugabe des Ethers

[0079] In diesem Beispiel wurde ein Vergleich mit und ohne Zugabe von Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt, um die Wirkung der elektrostatischen Ladung in dem Polymerisationsmedium für ein Verfahren zur Polymerisierung von Olefinen zu veranschaulichen. Die Olefine waren Ethylen und 1-Hexen. Das Molverhältnis von Triethylaluminium (TEAL) zu Titan betrug 31 : 1. Bei der Durchführung des Beispiels waren die Polymerisationsbedingungen wie folgt:

Reaktordruck	295 psig	(2,03 MPa)
Rektortemperatur	83 °C	
Fluidisierungsgeschwindigkeit	1,94 ft/sec	(59,1 cm/s)
Massedichte unter Fluidisierung	15,7 lb/ft ³	(0,251 g/cm ³)
Reaktorbetthöhe	11 ft	(3,4 m)
Ethylen (C ₂) Mol-%	40,3	
H ₂ /C ₂ -Molverhältnis	0,510	
1-Hexen/C ₂ -Molverhältnis	0,103	
TEAL/Ti-Molverhältnis	31	

[0080] Unter Zugabe von THF zu Titan in einem Molverhältnis von 10 : 1 betrug die Produktionsrate 184 lb/h (83,5 kg/h) und die Raumzeitausbeute 58 kg/(h-m³). Das Polyethylen besaß eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm³), einen Schmelzindex MI_{2,16}, I₂, von 3,54 dg/min und einen Titanrestgehalt von 0,6 Teilen pro Million. Der Anteil an elektrostatischer Ladung in dem Wirbelbett, wurde wie oben beschrieben, gemessen.

[0081] Zum Zwecke der Bestimmung des Effektes, der aus der Zugabe von THF als Ether resultierte, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium zu verringern, wurde die Zugabe des THF zum Polymerisationsmedium gestoppt. Ohne Zugabe von THF zum Polymerisationsmedium wurde der Grad der elektrostatischen Ladung in dem Wirbelbett, wie oben beschrieben, gemessen. Es wurde aus den Messungen festgestellt, dass der Grad der elektrostatischen Ladung als ein Ergebnis der Gegenwart des THF in dem Polymerisationsmedium gesenkt war.

Herstellung von Ethylen/1-Hexen-Interpolymer mit Katalysator III unter Zugabe des Ethers

[0082] Das Verfahren von Beispiel 6 wurde mit der Ausnahme nachvollzogen, dass der verwendete Ether wie folgt war:

Beispiel 7	Diethylether,
Beispiel 8	Dibutylether,
Beispiel 9	Diisopropylether
Beispiel 10	tert-Butylmethylether
Beispiel 11	Dimethoxyethan.

[0083] In jedem der obigen Beispiele 7 bis 11 wurde erwartet, dass der Grad der elektrostatischen Ladung in dem Polymerisationsmedium als ein Ergebnis der Einbringung des bestimmten Ethers in dem Polymerisationsmedium gesenkt war.

BEISPIEL 12

Herstellung von HDPE mit Katalysator III unter Zugabe des Ethers

[0084] Das Verfahren von Beispiel 6 wurde mit der Ausnahme nachvollzogen, dass ein Homopolymer von Ethylen produziert wurde. Es wurde erwartet, dass der Grad der elektrostatischen Ladung in dem Polymerisationsmedium als ein Ergebnis der Einbringung des THF in das Polymerisationsmedium gesenkt wurde.

BEISPIELE 13–17

Herstellung von ETHYLEN/OLEFIN-INTERPOLYMEREN mit Katalysator III unter Zugabe des Ethers

[0085] Das Verfahren von Beispiel 6 wurde mit der Ausnahme nachvollzogen, dass anstelle des 1-Hexens die folgenden Comonomere verwendet wurden:

Beispiel 13	Propylen,
Beispiel 14	1-Buten,
Beispiel 15	1-Penten
Beispiel 16	4-Methylpent-1-en,
Beispiel 17	1-Octen.

[0086] In jedem der obigen Beispiele 13 – 17 wurde erwartet, dass der Grad der elektrostatischen Ladung in dem Polymerisationsmedium als ein Ergebnis der Einbringung von THF in das Polymerisationsmedium gesenkt wurde.

[0087] Folien wurden aus den Polyolefinen der vorliegenden Erfindung hergestellt.

[0088] Artikeln, wie geformte Stücke, wurden ebenfalls aus den Polyolefinen der vorliegenden Erfindung hergestellt.

[0089] Es sollte sich deutlich verstehen, dass die Formen der hierin beschriebenen Erfindung nur veranschaulichend sind und nicht den Umfang der Erfindung beschränken sollen. Die vorliegende Erfindung schließt alle Modifikationen ein, welche in den Umfang der folgenden Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisierung eines Olefins und/oder eines Olefins und mindestens eines anderen oder mehrerer anderer Olefin(e), umfassend das Kontaktieren des Olefins und/oder des Olefins und mindestens eines anderen oder mehrerer anderer Olefin(e) mit mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, bestehend aus einer Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, und mindestens einem Ether, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid und Tetrahydropyran, unter Polymerisationsbedingungen in einem Polymerisationsmedium, wobei der Ether in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um die elektrostatische Ladung in dem Polyme-

risationsmedium zu reduzieren.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Co-Katalysator die Formel



besitzt, oder Mischungen davon, wobei

X Wasserstoff, Halogen oder Mischungen von Halogenen, gewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Jod, ist

n im Bereich von 0 bis 2 liegt und

E ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente ist, und

R eine Wasserstoffgruppe ist, die 1 bis 100 Kohlenstoffatome und 0 bis 10 Sauerstoffatome enthält, welches an dem Element der Gruppe 13 durch eine Kohlenstoff- oder Sauerstoffbindung gebunden ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei der Co-Katalysator ein Trialkylaluminium ist, das aus der Gruppe gewählt wird, die aus Trimethylaluminium und Triethylaluminium besteht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, ferner umfassend das Hinzusetzen eines halogenierten Kohlenwasserstoffs zu dem Polymerisationsmedium.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei der halogenierte Kohlenwasserstoff Chloroform ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das mindestens eine Übergangsmetall aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente gewählt wird, wie hierin definiert.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das Metall aus der Gruppe gewählt wird, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Chrom besteht.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das Metall Titan ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, ferner umfassend die Anwesenheit von Magnesium und Chlor, welche in den Ziegler-Natta-Katalysator eingebaut sind.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, ferner umfassend die Anwesenheit eines internen Elektronendonors, der in den Ziegler-Natta-Katalysator eingebaut ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das mindestens eine Übergangsmetall und/oder das mindestens eine Übergangsmetall und die mindestens eine organometallische Verbindung des Ziegler-Natta-Katalysators von einem Träger unterstützt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Co-Katalysator in einem Mol-Verhältnis von Co-Katalysator zur Übergangsmetallkomponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 100 : 1 hinzugesetzt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Ether in einem Mol-Verhältnis von Ether zur Übergangsmetallkomponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 100 : 1 hinzugesetzt wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Olefin Ethylen ist und das mindestens eine andere oder die mehreren anderen Olefin(e) aus der Gruppe gewählt wird/werden, welche aus Olefinen mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen besteht.

15. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Ziegler-Natta-Katalysator Titan, Magnesium und Chlor umfasst.

16. Verfahren zur Reduzierung der elektrischen Ladung, die bei der Polymerisation von einem Olefin und/oder einem Olefin und mindestens einem anderen oder mehrerer anderer Olefin(e) in einem Polymerisationsmedium in Gegenwart von mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, der aus einer Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, aufgebaut ist, erzeugt wird, umfassend das Einführen in das Polymerisationsmedium von mindestens einem Ether, welcher aus der Gruppe gewählt wird, die aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid und Tetrahydropy-

ran besteht, und zwar in einer Menge, die ausreicht, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium zu reduzieren.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei die mindestens eine organometallische Co-Katalysatorverbindung eine Verbindung der Formel



oder Mischungen davon ist, worin

X Wasserstoff, Halogen oder Mischungen von Halogenen, gewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Jod, ist
n im Bereich von 0 bis 2 liegt und

E ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente ist, und

R eine Wasserstoffgruppe ist, die 1 bis 100 Kohlenstoffatome und 0 bis 10 Sauerstoffatome enthält, welches an dem Element der Gruppe 13 durch eine Kohlenstoff- oder Sauerstoffbindung gebunden ist.

18. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei der Co-Katalysator ein Trialkylaluminium ist, welches aus der Gruppe gewählt wird, die aus Trimethylaluminium und Triethylaluminium besteht.

19. Verfahren gemäß Anspruch 16, ferner umfassend das Hinzusetzen eines halogenierten Kohlenwasserstoffs zu dem Polymerisationsmedium.

20. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei der halogenierte Kohlenwasserstoff Chloroform ist.

21. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei das mindestens eine Übergangsmetall aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente gewählt wird, wie hierin definiert.

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, wobei das Metall aus der Gruppe gewählt wird, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Chrom besteht.

23. Verfahren gemäß Anspruch 22, wobei das Metall Titan ist.

24. Verfahren gemäß Anspruch 16, ferner umfassend die Anwesenheit von Magnesium und Chlor, welche in den Ziegler-Natta-Katalysator eingebaut sind.

25. Verfahren gemäß Anspruch 16, ferner umfassend die Anwesenheit eines internen Elektronendonors, der in den Ziegler-Natta-Katalysator eingebaut ist.

26. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das mindestens eine Übergangsmetall und/oder das mindestens eine Übergangsmetall und die mindestens eine organometallische Verbindung des Ziegler-Natta-Katalysators sich auf einem Träger befinden.

27. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei der halogenierte Kohlenwasserstoff in einem Mol-Verhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zur Übergangsmetallkomponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 zugelegt wird.

28. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei der Co-Katalysator in einem Mol-Verhältnis von Co-Katalysator zur Übergangsmetallkomponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 100 : 1 hinzugelegt wird.

29. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei der Ether in einem Mol-Verhältnis von Ether zur Übergangsmetallkomponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 100 : 1 hinzugelegt wird.

30. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei das Olefin Ethylen ist und das mindestens eine andere oder die mehreren anderen Olefin(e) aus der Gruppe gewählt wird/werden, welche aus Olefinen mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen besteht.

31. Verfahren gemäß Anspruch 21, wobei der Ziegler-Natta-Katalysator Titan, Magnesium und Chlor umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen