



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 38 367 T2** 2009.03.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 522 544 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 38 367.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 000 815.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **14.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.04.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.03.2009**

(30) Unionspriorität:

105786 P	27.10.1998	US
386547	31.08.1999	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Westlake Longview Corp., Houston, Tex., US

(72) Erfinder:

Ford, Randal Ray, Longview Texas 75605-1505, US; Stuart, Richard Kingsley Jr. c/o Eastman Che, Kingsport, Tennessee 37660, US

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Polymerisierung von Olefine; Polyethylene, und Filme, und Gegenstände damit hergestellt**

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 Verfahren zur Polymerisation von Olefinen mit engen Molekulargewichtsverteilungs-(MWD)-Werten. Polyethylene, die gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, sind im Allgemeinen dadurch weiter gekennzeichnet, dass sie einen verringerten polymeren Anteil an in n-Hexan-löslichen Stoffen aufweisen. Zusätzlich betrifft diese Erfindung neue Polyethylene und daraus hergestellte Folien und Erzeugnisartikel.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen sind im Fachbereich allgemein bekannt und sind mindestens seit der Ausgabe des US-Patentes Nr. 3 113 115 bekannt gewesen. Danach sind viele Patente bezüglich neuer oder verbesserter Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ erteilt worden. Beispiele für solche Patente sind die US-Patente Nr. 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 Neuauflage 33 683.

[0003] Diese Patente beschreiben Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ, welche allgemein dafür bekannt sind, dass sie üblicherweise aus einer Übergangsmetallkomponente und einem Cokatalysator, welcher üblicherweise eine Organoaluminiumverbindung ist, bestehen. Gegebenenfalls mit dem Katalysator verwendet werden Aktivatoren wie halogenierte Kohlenwasserstoffe und Aktivitätsmodifizierungsmittel wie Elektronendonoren.

[0004] Die Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Polymerisationskatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ auf Titan-Basis bei der Herstellung von Polyethylen ist in den europäischen Patentanmeldungen Nr. EP A 0 529 9777 A1 und EP 0 703 246 A1 beschrieben. Wie offenbart, können die halogenierten Kohlenwasserstoffe die Rate der Ethanbildung senken, die Katalysatoreffizienz verbessern oder andere Effekte bereitstellen. Typisch für solche halogenierten Kohlenwasserstoffe sind Monohalogen- oder Polyhalogen-Substitute von gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispielhafte aliphatische Verbindungen schließen Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Methylenjodid, Chloroform, Bromoform, Iodoform, Kohlenstofftetrachlorid, 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, Benzotrifluorid und dergleichen ein. Diese Verbindungen können einzeln oder als Mischungen davon verwendet werden.

[0005] Es ist ebenfalls allgemein bei der Polymerisation von Olefinen bekannt, insbesondere wenn Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ zum Einsatz kommen, gegebenenfalls Elektronendonoren einzusetzen. Solche Elektronendonoren unterstützen häufig bei der Erhöhung der Effizienz des Katalysators und/oder bei der Regulierung der Stereospezifität des Polymeren, wenn ein anderes Olefin als Ethylen polymerisiert wird. Elektronendonoren, welche typischerweise als Lewis-Basen bekannt sind, können während des Katalysator-Herstellungsschrittes verwendet werden, als interne Elektronendonoren bezeichnet, oder während der Polymerisationsreaktion, wenn der Katalysator mit dem Olefin oder den Olefinen in Kontakt kommt, als externe Elektronendonoren bezeichnet.

[0006] Die Verwendung von Elektronendonoren im Bereich der Propylenpolymerisation ist allgemein bekannt und wird vornehmlich verwendet, um die ataktische Form des Polymeren zu senken und die Herstellung der isotaktischen Polymere zu erhöhen. Auch wenn die Herstellung von isotaktischem Polypropylen verbessert wird, neigen Elektronendonoren im Allgemeinen dazu, die Produktivität des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ zu verschlechtern.

[0007] Im Bereich der Ethylenpolymerisation, wenn Ethylen mindestens etwa 50 Gew.-% aller im Polymer vorliegenden Monomere ausmacht, werden Elektronendonoren eingesetzt, um die Molekulargewichtsverteilung (MWD) des Polymeren und die Aktivität des Katalysators im Polymerisationsmedium zu regulieren. Beispielhafte Patente, welche die Verwendung von internen Elektronendonoren bei der Herstellung von Polyethylen beschreiben, sind die US-Patente Nr. 3 917 575; 4 187 385; 4 256 866; 4 293 673; 4 296 223; Neuauflage 33 683; 4 302 565; 4 302 566; und 5 470 812. Die Verwendung eines externen Elektronendonoren zur Regulierung der Molekulargewichtsverteilung ist in dem US-Patent Nr. 5 055 535 gezeigt; und die Verwendung von

externen Elektronendonoren zur Regulierung der Reaktivität von Katalysatorteilchen wird in dem US-Patent Nr. 5 410 002 beschrieben.

[0008] Veranschaulichende Beispiele für Elektronendonoren schließen Carbonsäuren, Carbonsäureester, Alkohole, Ether, Ketone, Amine, Amide, Nitrile, Aldehyde, Alkoholate, Thioether, Thioester, Kohlensäureester, Organosiliciumverbindungen, enthaltend Sauerstoffatome, und Phosphor-, Arsen- oder Antimonverbindungen, die an eine organische Gruppe durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom gebunden sind, ein.

[0009] Das Obige ist eine partielle Auflistung von geeigneten Elektronendonoren. Für die vorliegende Erfindung ist es möglich, jedweden Elektronendonator zu verwenden, welcher bei einem Verfahren zur Polymerisation von Olefinen geeignet ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst das Polymerisieren von mindestens einem Olefin in Gegenwart von sowohl mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, der sich zusammensetzt aus einer Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall, und einem Cokatalysator, der mindestens eine organometallische Verbindung umfasst, und eine ausreichende Menge einer spezifizierten Verbindung, um ein Olefin-Homopolymer oder -Interpolymer mit einer engeren Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, als sie in Abwesenheit der spezifizierten Verbindung erhalten werden würde. Die spezifizierte Verbindung, die dem Polymerisationsverfahren hinzugesetzt wird, wird aus dem folgenden gewählt:

- 1) einem in Oxid oder Imid von Kohlenstoff der Formel CE oder C_3E_2 , wobei $E = O$ und NR ist, R Wasserstoff, ein Halogen, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Alkylgruppe, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Arylgruppe, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Silylgruppe, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Alkoxygruppe, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Aminogruppe, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Thiolatogruppe oder eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Borylgruppe ist; und
- 2) Mischungen davon.

[0011] Ebenfalls vorgesehen ist ein Verfahren zur Verengung der Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren, umfassend mindestens ein oder mehrere Olefin(e), umfassend das Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen von mindestens einem oder mehreren Olefin(en) mit einem Ziegler-Natta-Katalysator, der zusammengesetzt ist aus einer Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall, und einen Cokatalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, und mindestens eine der spezifizierten Verbindungen, wobei die spezifizierte Verbindung in einer Menge hinzugesetzt wird, die ausreicht, dass die Molekulargewichtsverteilung des resultierenden polymeren Produktes enger ist, als sie erhalten werden würde in Abwesenheit der spezifizierten Verbindung. Die spezifizierten Verbindungen sind oben aufgelistet.

[0012] Alle Erwähnungen hierin bezüglich Elementen von Gruppen des Periodensystems werden in Bezug auf das Periodensystem der Elemente gemacht, wie es in "Chemical and Engineering News", 63 (5), 27, 1985, veröffentlicht ist. In diesem Format werden die Gruppen als 1 bis 18 beziffert.

[0013] Bei der Durchführung des neuen Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls ein oder mehrere beliebige Elektronendonoren und/oder ein oder mehrere beliebige halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen hinzugesetzt werden.

[0014] Ebenfalls umfasst die vorliegende Erfindung neue Polyethylen-Homopolymere und -Interpolymere. Ferner umfasst die vorliegende Erfindung Filme und Herstellungsartikel, welche aus den neuen Polyethylen-Homopolymeren und -Interpolymeren hergestellt werden.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Polymerisieren von mindestens einem Olefin in Gegenwart sowohl von mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, der aus einer Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall, und einen Cokatalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, besteht, und einer ausreichenden Menge einer spezifizierten Verbindung, um ein Polyolefin-Homopolymer oder -Interpolymer zu erhalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine engere Molekulargewichtsverteilung (MWD) besitzt, als sie in Abwesenheit der spezifizierten Verbindung erhalten werden würde. Die spezifizierten Verbindungen sind oben aufgelistet.

[0016] Ebenfalls ist ein Verfahren zur Verengung der Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren, umfassend mindestens ein oder mehrere Olefin(e), vorgesehen, umfassend das Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen von mindestens einem oder mehreren Olefin(en), mit mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, bestehend aus einer Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall und einen Cokatalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, und mindestens eine der spezifizierten Verbindungen, wobei die spezifizierte Verbindung in einer Menge hinzugesetzt wird, die ausreicht, dass die Molekulargewichtsverteilung des resultierenden polymeren Produktes enger ist, als sie erhalten werden würde in Abwesenheit der spezifizierten Verbindung. Die spezifizierten Verbindungen sind oben aufgelistet.

[0017] Die Polymerisation des mindestens einen Olefins hierin kann unter Anwendung von einem beliebigen angemessenen Verfahren durchgeführt werden. Zum Beispiel kann die Polymerisation in Suspension, in Lösung oder im Gasphasenmedium zur Anwendung kommen. Alle dieser Polymerisationsverfahren sind im Fachbereich allgemein bekannt.

[0018] Ein besonders wünschenswertes Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Gasphasen-Polymerisationsverfahren. Dieser Typ Verfahren und Vorrichtung zum Betrieb des Polymerisationsreaktors ist allgemein bekannt und vollständig in den US-Patenten Nr. 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 Nr. 991 798 und dem belgischen Patent Nr. 839 380 beschrieben. Diese Patente beschreiben Gasphasen-Polymerisationsverfahren, wobei die Polymerisationszone entweder mechanisch gerührt oder durch den kontinuierlichen Fluss des gasförmigen Monomeren und des Verdünnungsmittels fluidisiert werden. Der gesamte Inhalt dieser Patente ist hierin durch den Bezug darauf einbezogen.

[0019] Im Allgemeinen kann das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung als ein kontinuierliches Gasphasenverfahren, wie ein Wirbelbettverfahren, ausgeführt werden. Ein Wirbelbettreaktor zur Verwendung in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst typischerweise eine Reaktionszone und eine so genannte Geschwindigkeitsverringerungszone. Die Reaktionszone umfasst ein Bett an wachsenden Polymerpartikeln, ausgebildeten Polymerpartikeln und einer kleineren Menge an Katalysatorpartikeln, die durch den kontinuierlichen Fluss des gasförmigen Monomeren und des Verdünnungsmittels fluidisiert werden, um Polymerisationswärme durch die Reaktionszone zu entfernen. Gegebenenfalls können einige der rezirkulierten Gase gekühlt und komprimiert werden, um Flüssigkeiten zu bilden, welche das Wärmeentfernungsvermögen des zirkulierenden Gasstromes erhöhen, wenn sie der Reaktionszone wieder zugeführt werden. Eine geeignete Gasflussrate kann durch ein einfaches Experiment leicht bestimmt werden. Die Auffüllung an gasförmigem Monomer zu dem zirkulierenden Gasstrom liegt bei einer Rate, die der Rate entspricht, mit der das teilchenförmige Polymerprodukt und das damit assoziierte Monomer von dem Reaktor abgezogen werden, und die Zusammensetzung des durch den Reaktor gehenden Gases wird so eingestellt, dass im Wesentlichen eine gasförmige Zusammensetzung im steady state innerhalb der Reaktionszone aufrechterhalten wird. Das die Reaktionszone verlassende Gas wird zu der Geschwindigkeitsverringerungszone geleitet, wo mitgerissene Teilchen entfernt werden. Feinere mitgerissene Teilchen und Staub können in einem Zyklon und/oder Feinstoff-Filter entfernt werden. Das besagte Gas wird durch einen Wärmetauscher geleitet, in dem die Polymerisationswärme abgeführt wird, in einem Kompressor komprimiert und dann zu der Reaktionszone zurückgeführt.

[0020] Genauer gesagt, liegt die Reaktortemperatur des hierin beschriebenen Wirbelbettverfahrens im Bereich von etwa 30°C bis etwa 150°C. Im Allgemeinen wird die Reaktortemperatur bei der höchsten Temperatur betrieben, welche möglich ist, und zwar unter Berücksichtigung der Sintertemperaturen des Polymerproduktes innerhalb des Reaktors.

[0021] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist zur Polymerisation von mindestens einem oder mehreren Olefinen geeignet. Die Olefine können zum Beispiel 2 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Eingeschlossen hierin sind Homopolymere, Copolymere, Terpolymere und dergleichen der monomeren Olefineinheiten. Besonders bevorzugt zur Herstellung hierin bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Polyethylene. Solche Polyethylene sind als Homopolymere von Ethylen und Interpolymer von Ethylen und mindestens einem Alpha-Olefin definiert, wobei der Ethylengehalt mindestens etwa 50 Gew.-% der gesamten involvierten Monomeren beträgt. Beispielhafte Alpha-Olefine, welche hierin verwendet werden können, sind Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hegten, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen und dergleichen. Ebenfalls hierin brauchbar sind nicht-konjugierte Diene und Olefine, die in situ in dem Polymerisationsmedium gebildet werden. Wenn Olefine in situ in dem Polymerisationsmedium gebildet werden, kann die Bildung von Polyethylenen, die eine langkettige Verzweigung aufweisen, auftreten.

[0022] Die Polymerisationsreaktion der vorliegenden Erfindung wird in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Kata-

lysators durchgeführt. In den Verfahren der Erfindung kann der Katalysator in einer im Fachbereich bekannten Weise eingeführt werden. Zum Beispiel kann der Katalysator direkt in den Wirbelbettreaktor in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen frei fließenden Pulvers eingeführt werden. Der Katalysator kann ebenfalls in Form eines deaktivierten Katalysators oder in Form eines Präpolymeren verwendet werden, erhalten durch Kontaktieren des Katalysators mit einem oder mehreren Olefinen in Gegenwart eines Cokatalysators.

[0023] Die hierin verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren sind in der Industrie allgemein bekannt. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren in ihrer einfachsten Form bestehen aus einer Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall, und einem Cokatalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung. 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 es in "Chemical and Engineering News", 63 (5), 27, 1985, veröffentlicht ist, gewählt ist. In diesem Format werden die Gruppen von 1–18 beziffert. Beispielhaft für solche Übergangsmetalle sind Titan, Zirkonium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, 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 gegebenenfalls Magnesium und/oder Chlor enthalten. Solche Magnesium und Chlor enthaltenden Katalysatoren können in einer beliebigen im Fachbereich bekannten Weise hergestellt werden.

[0024] Der in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendete Cokatalysator kann jedwede organometallische Verbindung oder Mischungen davon sein, welche die Übergangsmetallkomponente in einem Ziegler-Natta-Katalysator in der Polymerisation von Olefinen aktivieren kann. Insbesondere enthält die organometallische Cokatalysatorverbindung, welche mit der Übergangsmetallkomponente umgesetzt wird, ein Metall, welches aus den Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und/oder 14 des oben beschriebenen Periodensystems der Elemente gewählt ist. Beispielhaft für solche Metalle sind Lithium, Magnesium, Kupfer, Zink, Bor, Silicium und dergleichen oder Mischungen davon.

[0025] Bevorzugt zur Verwendung hierin sind die Organoaluminiumverbindungen, wie die Trialkylaluminiumverbindungen und Dialkylaluminiummonohalogenide. Beispiele schließen Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Trihexylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid und Diethylaluminiumchlorid ein.

[0026] Die Übergangsmetallkomponente, mit oder ohne Cokatalysator, kann auf einem Träger abgeschieden werden. Wenn dies geschieht, kann als Träger jede beliebige im Fachbereich bekannte Katalysatorträgerverbindung zur Anwendung kommen. Beispielhafte Träger sind Magnesiumoxide, Magnesiumoxyhalogenide und Magnesiumhalogenide, insbesondere Magnesiumchlorid. Der Katalysator, mit oder ohne Träger, kann auf einem festen porösen Träger, wie Silica, Aluminiumoxid und dergleichen, geträgert werden.

[0027] Das Katalysatorsystem kann herkömmliche Verbindungen in Ergänzung zu der Übergangsmetallkomponente und der organometallischen Cokatalysatorkomponente enthalten. Zum Beispiel kann/können jeder beliebige interne oder externe Elektronendonator oder auch mehrere, die im Fachbereich bekannt sind, jedwede halogenierten Kohlenwasserstoffe und dergleichen hinzugesetzt werden.

[0028] Der Ziegler-Natta-Katalysator kann mittels jedes beliebigen Verfahrens, das im Fachbereich bekannt ist, hergestellt werden. Der Katalysator kann in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen frei fließenden Pulvers vorliegen. Die Menge an verwendetem Ziegler-Natta-Katalysator ist dergestalt, dass sie ausreichend ist, um die Herstellung der gewünschten Menge an polymerem Material zu ermöglichen.

[0029] Die Polymerisationsreaktion wird in Gegenwart einer spezifischen Verbindung, die aus dem Folgenden gewählt wird, durchgeführt. Es ist wesentlich, dass die spezifizierte Verbindung in einer Menge zur Anwendung kommt, welche ausreicht, die zur Herstellung von Polyolefinen führt, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine engere Molekulargewichtsverteilung besitzen, als sie erhalten werden würde in Abwesenheit der Nutzung der spezifizierten Verbindung in der spezifizierten Menge. Die Molekulargewichtsverteilung der hierin beschriebenen Polyolefine wird durch die Schmelzflussverhältnis(MFR)-Werte der Polyolefine beurteilt.

[0030] Die Verbindungen, welche verwendet werden, und zwar in wirksamen Mengen, um die Molekulargewichtsverteilung (MWD) der Polyolefine des vorliegenden Verfahrens zu verengen, sind wie folgt:

- a) Eine Verbindung, die ein Element der Gruppe 14 enthält, und zwar aus folgendem gewählt:
 - 1) einem Oxid oder Imid von Kohlenstoff der Formel CE oder C_3E_2 , wobei $E = O$ und NR ist, R Wasserstoff, ein Halogen, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Alkylgruppe, eine bis zu 50 Nicht-Was-

serstoff-Atome enthaltende Arylgruppe, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Silylgruppe, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Alkoxygruppe, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Aminogruppe, eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Thiolatogruppe oder eine bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atome enthaltende Borylgruppe; und
2) Mischungen davon.

[0031] Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hat es sich als geeignet erwiesen, dem Polymerisationsmedium die Verbindung(en) im Allgemeinen in einer Menge von etwa 1 ppm bis etwa 10000 ppm, bezogen auf das molare Verhältnis, der/den Fluidphase(n) des Polymerisationsmediums hinzuzusetzen, um Polyolefine mit verengten Molekulargewichtsverteilungen herzustellen. Die Fluidphase kann eine Gas- oder Flüssigkeitsphase sein.

[0032] Bei einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat es sich als geeignet herausgestellt, dem Gasphasenpolymerisationsmedium im Allgemeinen die Verbindung(en) in einer Menge von etwa 1 ppm bis etwa 10000 ppm, bezogen auf das Volumen, hinzuzusetzen, um Polyolefine mit engeren Molekulargewichtsverteilungen herzustellen.

[0033] Polyethylene, die durch das vorliegende Verfahren hergestellt werden, sind nicht nur durch die engere Molekulargewichtsverteilung gekennzeichnet, sondern üblicherweise ebenfalls durch einen verringerten in n-Hexan-löslichen polymeren Anteil.

[0034] Bei der Durchführung der Polymerisationsreaktion des vorliegenden Verfahrens können andere herkömmliche Additive, die im Allgemeinen in Verfahren zur Polymerisation von Olefinen zur Anwendung kommen, hinzugesetzt werden. Speziell kann jeder beliebige halogenierte Kohlenwasserstoff hinzugesetzt werden, einschließlich jene vorstehend erwähnten, und vorzugsweise Chloroform. Ferner kann jeder beliebige externe oder interne Elektronendonator, oder Mischungen von Elektronendonatoren, wie jene vorstehend erwähnten, und vorzugsweise Tetrahydrofuran, hinzugesetzt werden.

[0035] Es werden ebenfalls hierin neue Polyethylene bereitgestellt. Diese Polyethylene sind Homopolymere von Ethylen und Copolymere von Ethylen und mindestens von einem oder mehreren Alpha-Olefinen mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, wobei Ethylen mindestens etwa 50 Gew.-% der gesamten involvierten Monomeren ausmacht.

[0036] Jedes herkömmliche Additiv kann den Polyolefinen, die durch die vorliegende Erfindung erhalten werden, hinzugesetzt werden. Beispiele für Additive schließen Nukleierungsmittel, Wärmestabilisatoren, Antioxidantien vom Phenol-Typ, Schwefel-Typ und Phosphor-Typ, Schmiermittel, antistatische Mittel, Dispergiermittel, Kupferschädigungsinhibitoren, Neutralisierungsmittel, Schäumungsmittel, Weichmacher, gegen Schäumung wirkende Mittel, Flammenverzögerungsmittel, Vernetzungsmittel, Fließfähigkeitsverbesserer wie Peroxide, Ultraviolettlicht-Absorber, Lichtstabilisatoren, Verwitterungsstabilisatoren, Schweißfestigkeitsverbesserer, Gleitmittel, Antiblockingmittel, gegen Nebelbildung wirkende Mittel bzw. Antischleiermittel, Farbstoffe, Pigmente, natürliche Öle, synthetische Öle, Wachse, Füllstoffe und Kautschukbestandteile ein.

[0037] Die Erfindung wird leichter verständlich durch den Bezug auf die folgenden Beispiele. Es gibt natürlich viele andere Formen dieser Erfindung, welche einem im Fachbereich Erfahrenen ersichtlich sind, sobald die Erfindung vollständig offenbart wurde und es wird demzufolge erkannt werden, dass diese Beispiele nur für den Zweck der Veranschaulichung angeführt sind und nicht so ausgelegt werden sollen, dass sie den Umfang dieser Erfindung in irgendeiner Weise beschränken

Beispiele

[0038] In den folgenden Beispielen wurden die unten aufgelisteten Testprozeduren bei der Beurteilung der analytischen Eigenschaften der hierin beschriebenen Polyolefine und bei der Beurteilung der physikalischen Eigenschaften der Filme der Beispiele angewendet.

- a) Der Fallbolzeneinschlag wurde gemäß ASTM D-1709, Verfahren A, bestimmt; und zwar mit einem 38,1 mm großen Fallbolzen mit einem platten phenolischen Kopf und einer Fallhöhe von 0,66 Meter. Die Foliendicke betrug etwa 1 Mil;
- b) die Dichte wurde gemäß ASTM D-4883 aus einer gemäß ASTM D1928 hergestellten Tafel bestimmt;
- c) der Schmelzindex (MI), I_2 , wurde gemäß ASTM D-1238, Bedingung E, gemessen bei 190°C, bestimmt und als Dezigramm pro Minute angegeben; d) Schmelzindex bei hoher Belastung (HLM), I_{21} , wurde gemäß ASTM D-1238, Bedingung F, gemessen beim 10,0-Fachen des Gewichtes, das oben bei dem Schmelzin-

dextest verwendet wurde;

e) Schmelzflussverhältnis (MFR) = I_{21}/I_2 oder Schmelzindex mit hoher Belastung/-Schmelzindex; und

f) in n-Hexan extrahierbare Stoffe – dies wurde gemäß 21 CFR 177.1520 (Option 2) bestimmt. Genauer gesagt, ein Folientestprüfstück mit etwa 1 Quadratinch und mit einer Dicke von ≤ 4 Mil, das $2,5 \pm 0,05$ Gramm wog, wurde in ein tariertes Probenkörnchen gelegt und so genau wie möglich auf 0,1 Milligramm ausgewogen. Das Probenkörnchen, welches das Testprüfstück enthielt, wurde dann in ein 2 Liter großes Extraktionsgefäß, das etwa 1 Liter n-Hexan enthielt, gegeben. Das Körnchen wurde so platziert, dass es vollständig unterhalb des Spiegels des n-Hexan-Lösungsmittels war. Die Probenharzfolie wurde 2 Stunden lang bei $49,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ extrahiert, und dann wurde das Körnchen über den Lösungsmittelspiegel hochgehoben, damit dieses zeitweise ablaufen kann. Das Körnchen wurde entfernt, und der Inhalt wurde gespült, indem mehrmals in frisches n-Hexan eingetaucht wurde. Das Körnchen wurde zwischen den Spülungen trocknen gelassen. Das überschüssige Lösungsmittel wurde entfernt, indem kurz das Körnchen mit einem Strom von Stickstoff oder trockener Luft beblasen wurde. Das Körnchen wurde in einen Vakuumofen 2 Stunden bei $80 \pm 5^\circ\text{C}$ gestellt. Nach 2 Stunden wurde es entfernt und in einen Exsikkator gestellt, und zwar zur Abkühlung auf Raumtemperatur (etwa 1 Stunde). Nach dem Kühlen wurde das Körnchen erneut so nah wie möglich auf 0,1 Milligramm gewogen. Der prozentuale Gehalt an in n-Hexan extrahierbaren Stoffen wurde dann aus dem Gewichtsverlust der ursprünglichen Probe gemessen;

g) die DSC-Schmelzumwandlungstemperatur (T_M) wurde gemäß ASTM D-3418-97 bestimmt. Die Umwandlung, T_M , wurde beim zweiten Wärmezyklus gemessen.

[0039] Der hierin in den Beispielen 1–2 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wurde gemäß dem Beispiel 1-a der europäischen Patentanmeldung EP 0703 246 A1 hergestellt.

[0040] Das hierin in den Beispielen 1–7 verwendete Präpolymer wurde gemäß dem Beispiel 1-b der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt. Ein Präpolymer, was etwa 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan enthält und ein Molverhältnis von Tri-n-octylaluminium (TnOA) zu Titan von etwa 1,1 aufweist, wurde auf diese Weise erhalten.

[0041] Das hierin in den Beispielen 1–2 angewandte Polymerisationsverfahren wurde in einem Wirbelbettreaktor zur Gasphasenpolymerisation ausgeführt, bestehend aus einem vertikalen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,74 Meter und einer Höhe von 7 Meter und überragt von einer Geschwindigkeitsreduktionskammer. Der Reaktor ist in seinem unteren Teil mit einem Fluidisierungsgitter und mit einer Außenleitung für das Recycling von Gas ausgestattet, welche den oberen Teil der Geschwindigkeitsreduktionskammer mit dem unteren Teil des Reaktors verbindet, und zwar an einem Punkt unterhalb des Fluidisierungsgitters. Die Recyclingleitung ist mit einem Kompressor für das zirkulierende Gas und einer Wärmetransfervorrichtung, wie einem Wärmeaustauscher, ausgestattet. Insbesondere führen die Leitungen zur Zuführung von Ethylen, 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandteile der durch das Wirbelbett geleiteten gasförmigen Reaktionsmischung ausmachen, in die Recyclingleitung.

[0042] Oberhalb des Fluidisierungsgitters enthält der Reaktor ein Wirbelbett, das aus etwa 362873,9 Gramm (800 Pfund) eines Polyethylenpulvers mit niedriger Dichte, bestehend aus Teilchen mit einem gewichtsmittleren Durchmesser von etwa 0,7 mm, besteht. Die gasförmige Reaktionsmischung, welche Ethylen, 1-Hexen, Wasserstoff, Stickstoff und kleinere Mengen an anderen Komponenten enthält, geht durch das Wirbelbett unter einem Druck von etwa 2033953 Pa (295 psig) mit einer aufsteigenden Fluidisierungsgeschwindigkeit von etwa 0,57912 m/s (1,9 ft/s).

[0043] Ein Katalysator wird mit Unterbrechungen in den Reaktor eingeführt, wobei der besagte Katalysator Magnesium, Chlor und Titan umfasst und im Voraus zu einem Präpolymer, wie oben beschrieben, umgewandelt worden ist, enthaltend etwa 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan und eine Menge an Tri-n-octylaluminium (TnOA), sodass das Molverhältnis, Al/Ti, etwa 1,1 entspricht. Die Einführungsrate des Präpolymeren in den Reaktor wird so eingestellt, dass die gewünschte Produktionsrate erreicht wird. Während der Polymerisation wird eine Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in n-Hexan mit einer Konzentration von etwa 2 Gew.-% kontinuierlich in die Leitung zum Recyclieren der gasförmigen Reaktionsmischung an einen unterhalb der Wärmetransfervorrichtung gelegenen Punkt eingeführt. Die Einspeiserate an TMA wird als Molverhältnis von TMA zu Titan (TMA/Ti) ausgedrückt und wird als Verhältnis der TMA-Einspeiserate (in Mol TMA pro Stunde) zu der Präpolymer-Einspeiserate (in Mol Titan pro Stunde) definiert. Gleichzeitig wird eine Lösung von Chloroform (CHCl_3) in n-Hexan bei einer Konzentration von etwa 0,5 Gew.-% kontinuierlich in die Leitung zum Recyclieren der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Einspeiserate an CHCl_3 wird als Molverhältnis von CHCl_3

zu Titan (CHCl_3/Ti) ausgedrückt und als Verhältnis der CHCl_3 -Einspeiserate (in Mol CHCl_3 pro Stunde) zu der Präpolymer-Einspeiserate (in Mol Titan pro Stunde) definiert. In gleicher Weise kann eine Lösung von Tetrahydrofuran (THF) in n-Hexan mit einer Konzentration von etwa 1 Gewichtsprozent kontinuierlich in die Leitung zum Recyclieren der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt werden. Die Einspeiserate von THF wird als Molverhältnis von THF zu Titan (THF/Ti) ausgedrückt und als Verhältnis der THF-Einspeiserate (in Mol THF pro Stunde) zu der Präpolymer-Einspeiserate (in Mol Titan pro Stunde) definiert. Ferner kann die Verbindung, die hinzugesetzt wird, um die Molekulargewichtsverteilung des Polyolefins zu verengen, in Abhängigkeit von ihrem physikalischen Zustand als ein Gas, eine Flüssigkeit oder als eine Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel in die Leitung zum Recyclieren der gasförmigen Reaktionsmischung oder direkt in den Reaktor hinzugesetzt werden. Polyethylene aus Ethylen und 1-Hexen mit Dichten von $0,917 \text{ g/cm}^3$ wurden mit einer Rate von etwa 68038,86 bis etwa 90718,47 Gramm (etwa 150 bis etwa 200 Pfund) pro Stunde in den folgenden Beispielen erzeugt.

[0044] Die Produktivitäten des Präpolymeren (Produktivität) ist das Verhältnis der Gramm (Pfund) an hergestelltem Polyethylen pro Gramm (Pfund) an dem Reaktor hinzugesetzten Präpolymer. Die Aktivität des Katalysators wird als Gramm Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro 689475,7 Pa (100 psia) Ethylen-Druck ausgedrückt.

BEISPIEL 1

[0045] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angeführt, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angeführt. Das Molverhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan (TMA/Ti) betrug 3. Das Molverhältnis von Chloroform (CHCl_3) zu Titan (CHCl_3/Ti) betrug 0,03. Der Betrieb wurde ohne Zugabe eines externen Elektronendonors durchgeführt. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde Polyethylen, das frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 68038,86 g/h (150 lb/h (Pfund pro Stunde)) abgezogen. Die Produktivität des Präpolymeren lag bei 170097,1 Gramm (375 Pfund) Polyethylen pro Gramm (Pfund) Präpolymer, was einer Aktivität von 2311 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro 689475,7 Pa (100 psia) Ethylen-Partialdruck entsprach [$\text{gPE}/(\text{mMol Ti} \cdot \text{h} \cdot 100 \text{ P}_{\text{c}_2})$].

[0046] Das Polyethylen besaß eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,9 dg/min. Das Schmelzflussverhältnis, I_{21}/I_2 , betrug 33, und die in n-Hexan extrahierbaren Bestandteile beliefen sich auf 2,6 Gew.-%. Die DSC-Schmelzübergangstemperatur (T_m) betrug $124,5^\circ\text{C}$.

BEISPIEL 2

[0047] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angeführt, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angeführt. Das Molverhältnis TMA/Ti belief sich auf 7. Das Molverhältnis CHCl_3/Ti betrug 0,06. Das Molverhältnis von Tetrahydrofuran (THF) zu Titan (THF/Ti) betrug 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 87089,74 g/h (192 lb/h) abgezogen. Die Produktivität des Präpolymeren lag bei 104779,8 Gramm (231 Pfund) Polyethylen pro Gramm (Pfund) Präpolymer, was einer Aktivität von 1800 entsprach [$\text{gPE}/(\text{mMol Ti} \cdot \text{h} \cdot 100 \text{ P}_{\text{c}_2})$].

[0048] Das Polyethylen besaß eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,9 dg/min. Das Schmelzflussverhältnis, I_{21}/I_2 , belief sich auf 31, und die in n-Hexan extrahierbaren Bestandteile beliefen sich auf 2,0 Gew.-%. Die DSC-Schmelzübergangstemperatur (T_m) betrug $123,9^\circ\text{C}$.

Tabelle 1: Reaktorbedingungen für die Beispiele 1 und 2

	Beispiel	
	1	2
Reaktordruck (psig)	1999480 (290)	2040848 (296)
Reaktortemperatur (°C)	84	84
Fluidisierungsgeschwindigkeit (m/s (ft/s))	0,54864 (1,8)	0,57912 (1,9)
Dichte der fluidisierten Masse (g/m ³ (lb/ft ³))	7711,07 (17,0)	8073,994 (17,8)
Reaktorbetthöhe (m (ft))	2,86512 (9,4)	3,10896 (10,2)
Ethylen (Mol-%)	38	32
H ₂ /C ₂ (Molverhältnis)	0,178	0,157
C ₆ /C ₂ (Molverhältnis)	0,191	0,153
TMA/Ti (Molverhältnis)	3	7
CHCl ₃ /Ti	0,03	0,06
THF/Ti (Molverhältnis)	0	1
Präpolymerrate (g/h (lb/h))	0,4	0,83
Produktionsrate (g/h (lb/h))	150	192
Produktivität (Massenverhältnis)	375	231
Raum-Zeit-Ausbeute (g(h – m ³ (lb/h – ft ³))	3,6	4,0
Aktivität*	2311	1800
Verbleibendes Titan (ppm)	3,8	5,9

* Einheiten an Gramm PE/(mMol Ti·h·100 P_{c2}).

Tabelle 2: Harzeigenschaften für LLDPE, die in den Beispielen 1 und 2 hergestellt wurden

	Beispiel	
	1	2
Dichte (g/cm ³)	0,917	0,917
Schmelzindex, I ₂ (dg/min)	0,9	0,9
Schmelzflussverhältnis (I ₂₁ /I ₂)	33	31
In n-Hexan extrahierbare Stoffe (Gew.-%)	2,9	2,0
DSC-Schmelzüberg., T _m (°C)	124,5	123,9
Fallbolzeneinschlag (g/mil)	200	330

[0049] Aus den obigen Daten in den Beispielen und den Tabellen 1 und 2 können die folgenden Beobachtungen gemacht werden.

[0050] Die Kombination der verengten Molekulargewichtsverteilung, der verringerten in n-Hexan extrahierbaren Bestandteile und der verringerten DSC-Schmelzübergangstemperatur (T_m) ist anzeigend für eine Verringerung der Zusammensetzungsheterogenität in dem Polyethylen.

[0051] Aus dem Polyethylen der vorliegenden Erfindung hergestellte Folien sind im Allgemeinen dadurch gekennzeichnet, dass sie verbesserte optische Eigenschaften und verbesserte Festigkeitseigenschaften besitzen, welche insbesondere durch die Werte des Pfeileinschlages in Tabelle 2 angegeben werden.

[0052] Artikel, wie geformte Gegenstände, können ebenfalls aus den Polyethylenen der vorliegenden Erfindung hergestellt werden.

[0053] In ähnlicher Weise können Polyolefine unter Anwendung von jedwedem der anderen hierin beschrie-

benen Verbindungen hergestellt werden. Es wird erwartet, dass die resultierenden Polyolefine in entsprechender Weise verengte Molekulargewichtsverteilungen aufweisen.

[0054] Es wird ebenfalls erwartet, dass die Aktivität eines bestimmten Ziegler-Natta-Katalysators entweder sich erhöhen oder senken kann durch die Zugabe der hierin beschriebenen Verbindungen, und zwar in Abhängigkeit von dem Übergangsmetall, dem Kokatalysator-Typ, dem Olefin-Typ, dem Polymerisationsmedium, den Polymerisationsbedingungen und der besonderen Verbindung, die hinzugesetzt wird, um die Molekulargewichtsverteilung enger zu machen.

[0055] Es sollte ganz klar verstanden werden, dass die hierin beschriebenen Formen der 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 zum Polymerisieren von mindestens einem oder mehreren Olefin(en), umfassend das Hinzusetzen einer Verbindung, die aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus einem Oxid oder Imid von Kohlenstoff der Formel CE oder C_3E_2 , worin $E = O$ oder NR ist, R Wasserstoff, ein Halogen, eine Alkylgruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Arylgruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Silylgruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Alkoxygruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Aminogruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Thiolatogruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen oder eine Borylgruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen ist; und Mischungen davon, zu einem Polymerisationsmedium, welches das mindestens das eine oder die mehreren Olefin(e) und mindestens einen Ziegler-Natta-Katalysator umfasst, der aus einer Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall umfasst, und einem Co-Katalysator, der mindestens eine organometallische Verbindung umfasst, besteht, unter Polymerisationsbedingungen, wobei die Verbindung in einer Menge hinzugesetzt wird, die ausreicht, sodass die Molekulargewichtsverteilung des resultierenden polymeren Produktes enger ist als sie erhalten werden würde in Abwesenheit der Verbindung.

2. Verfahren zum Verengen der Molekulargewichtsverteilung eines Polymers, umfassend das Hinzusetzen einer Verbindung, die aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus einem Oxid oder Imid von Kohlenstoff der Formel CE oder C_3E_2 , worin $E = O$ oder NR ist, R Wasserstoff, ein Halogen, eine Alkylgruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Arylgruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Silylgruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Alkoxygruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Aminogruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen, eine Thiolatogruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen oder eine Borylgruppe mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoff-Atomen ist; und Mischungen davon, zu einem Polymerisationsmedium, welches das mindestens das eine oder die mehreren Olefin(e) und mindestens einen Ziegler-Natta-Katalysator umfasst, der aus einer Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall umfasst, und einem Co-Katalysator, der mindestens eine organometallische Verbindung umfasst, besteht, unter Polymerisationsbedingungen, wobei die Verbindung in einer Menge hinzugesetzt wird, die ausreicht, sodass die Molekulargewichtsverteilung des resultierenden polymeren Produktes enger ist als sie erhalten werden würde in Abwesenheit der Verbindung.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Übergangsmetall aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert, gewählt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Metall der mindestens einen organometallischen Verbindung aus den Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und 14 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert, gewählt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei die mindestens eine organometallische Verbindung aus der Gruppe gewählt wird, die aus Trialkylaluminiumverbindungen, Dialkylaluminiumhalogeniden und Alkylaluminiumsequehalogeniden besteht.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Verbindung aus der Gruppe gewählt wird, welche aus CO und C_3O_2 besteht.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, ferner die Anwesenheit von mindestens einem Elektronendonator

umfassend.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei mindestens einer der Elektronendonoren Tetrahydrofuran ist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, ferner die Anwesenheit von mindestens einem halogenierten Kohlenwasserstoff umfassend.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei mindestens einer der halogenierten Kohlenwasserstoffe Chloroform ist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 3, ferner die Anwesenheit von einem Elektronendonator und mindestens einem halogenierten Kohlenwasserstoff umfassend.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Verbindung in dem Polymerisationsmedium in einem Bereich von etwa 1 ppm bis etwa 10000 ppm bezüglich des molaren Anteils in der/den fluiden Phase(n) des Polymerisationsmediums liegt.
13. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymerisationsbedingungen eine Gasphase sind.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei die Verbindung in dem Gasphasen-Polymerisationsmedium in einer Menge im Bereich von etwa 1 ppm auf Volumenbasis bis etwa 10000 ppm auf Volumenbasis liegt.
15. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymerisationsbedingungen eine Lösungsphase sind.
16. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymerisationsbedingungen eine Aufschlämmungsphase sind.
17. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei mindestens ein Olefin Ethylen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen