



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 040 T2** 2005.09.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 183 284 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 210/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 040.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/22957**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 951 735.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/75202**

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

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.09.2005**

(30) Unionspriorität:

137979 P	07.06.1999	US
386545	31.08.1999	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(72) Erfinder:

FORD, Ray, Randal, Longview, US; VANDERBILT, James, Jeffrey, Longview, US; WILLIAMS, Stephen, Darryl, Longview, US

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLEN/OLEFIN INTERPOLYMERE**

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 unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators zur Herstellung von Ethylen/Olefin-Interpolymeren, welche für einen gegebenen Schmelzindex (MI) und eine gegebene Dichte verringerte Schmelzpeaktemperaturen (T_m) aufweisen. Die Schmelzpeaktemperatur (T_m) wird alternativ als Schmelzübergangstemperatur oder Schmelzpunkt bezeichnet. Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur (T_m) von Ethylen/Olefin-Interpolymeren mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte. Zusätzlich betrifft diese Erfindung neue Ethylen/Olefin-Interpolymere und Folien und Erzeugnisartikel, die daraus hergestellt sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyethylen und Interpolymere von Ethylen sind allgemein bekannt und sind bei vielen Anwendungen brauchbar. Insbesondere lineare Interpolymere von Ethylen, die ebenfalls als Copolymere, Terpolymere und dergleichen von Ethylen bekannt sind, besitzen Eigenschaften, welche sie von anderen Polyethylenpolymeren unterscheiden, wie verzweigten Ethylen-Homopolymeren, welche üblicherweise als LDPE bezeichnet werden (Polyethylen niedriger Dichte). Bestimmte von diesen Eigenschaften sind von Anderson et al., US-Patent Nr. 4 076 698, beschrieben worden.

[0003] Ein besonders brauchbares Polymerisationsmedium zur Herstellung von Polymeren und Interpolymeren von Ethylen ist ein Gasphasenverfahren. Beispiele eines solchen sind in den US-Patenten Nr. 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 dem kanadischen Patent Nr. 991 798 und dem belgischen Patent Nr. 839 380 angeführt.

[0004] Ziegler-Natta-Katalysatoren 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 Ziegler-Natta-Katalysatoren 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.

[0005] Diese Patente beschreiben Ziegler-Natta-Katalysatoren, 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.

[0006] Die Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysatoren bei der Herstellung von Polyethylen ist in dem US-Patent Nr. 3 354 139 und dem europäischen Patent Nr. EP 0 529 997 B1 und EP 0 703 246 A1 beschrieben. Wie offenbart, können die halogenierten Kohlenwasserstoffe, die Rate der Ethanbildung senken und die Katalysatoreffizienz verbessern oder andere Effekte bereitstellen. Typisch für solche halogenierten Kohlenwasserstoffe sind monohalogen- oder polyhalogen-substituierte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind. Beispielhafte aliphatische Verbindungen schließen Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Methylenjodid, Chloroform, Bromoform, Iodoform, 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, Benzotrifluorid und dergleichen ein. Diese Verbindungen können einzeln oder als Mischungen davon verwendet werden.

[0007] Es ist ebenfalls allgemein bei der Polymerisation von Olefinen bekannt, insbesondere wenn Ziegler-Natta-Katalysatoren zum Einsatz kommen, gegebenenfalls Elektronendonoren einzusetzen. Solche Elektronendonoren unterstützen häufig bei der Verbesserung der Effizienz des Katalysators und/oder bei der Regulierung der Stereospezifität des Polymeren, wenn ein anderes Olefin als Ethylen polymerisiert wird. Elektronendonoren werden, wenn sie während des Katalysatorherstellungsschrittes angewendet werden, als interne Elektronendonoren bezeichnet. Elektronendonoren werden, wenn sie in anderer Weise als während des Katalysatorherstellungsschrittes verwendet werden, als externe Elektronendonoren bezeichnet. Zum Beispiel kann der externe Elektronendonor dem vorgebildeten Katalysator, dem Präpolymer und/oder dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden.

[0008] 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. Die Verwendung von Elektronendonoren verbessert allgemein die Produktivität des Katalysators bei der Herstellung von isotaktischem Polypropylen. Dies wird allgemein in dem US-Patent Nr. 4 981 930 gezeigt. Es ist ebenfalls bekannt, Elektronendonoren zu verwenden, um das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung von Polypropylen zu regulieren. Das Ergebnis der Erhöhung der Stereoregularität, entweder des isotaktischen oder syndiotaktischen Gehalts, vom Polypropylen ist die Steigerung der Kristallinität des Polymeren, welches im Allgemeinen mit einer Zunahme in der Schmelzpeaktemperatur (T_M) korreliert. Dies wird allgemein in den US-Patent Nr. 5 710 222 und 5 688 735 gezeigt.

[0009] Das Konzept der Stereoregularität ist nicht im Bereich der Ethylen-Interpolymerisation relevant, wo Ethylen mindestens etwa 50 Gew.-% der gesamten in dem Polymer vorliegenden Monomere ausmacht. Siehe z. B. das US-Patent Nr. 5 055 535. Bei der Ethylenpolymerisation werden Elektronendonoren angewandt, um die Molekulargewichtsverteilung (MWD) des Polymeren und die Aktivität des Katalysators in dem Polymerisationsmedium zu regulieren. Beispielhafte Patente, die 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; Neuerteilung 33 683; 4 302 565; 4 302 566 und 5 470 812. Beispielhafte Patente, welche die Verwendung von externen Elektronendonoren bei der Herstellung von Polyethylen beschreiben, sind die US-Patente Nr. 4 234 710; 4 287 328; 5 055 535 und 5 192 729.

[0010] Das US-Patent Nr. 5 399 638 beschreibt die Verwendung eines Morphologie-Protektors, der durch die Umsetzung von Alkylaluminium mit einem Elektronendonator während eines Präpolymerisationsschritts erhalten wird, um die Morphologie des Trägers und der katalytischen Komponente auf dem vorpolymerisierten Träger aufrecht zu erhalten. Ebenfalls ist die Verwendung des Alkylaluminium-Elektronendonator-Komplexes offenbart, um die Wirksamkeit des Comonomers bei der Senkung der Dichte des Interpolymeren im Fall der Interpolymerisation zu erhöhen.

[0011] Das US-Patent Nr. 5 055 535 beschreibt die Verwendung eines externen Monoether-Elektronendonors, wie Tetrahydrofuran (THF), um die Molekulargewichtsverteilung zu regulieren.

[0012] Das US-Patent Nr. 5 244 987 und 5 410 002 beschreiben die Verwendung von externen Elektronendonoren, um die Reaktivität von Katalysatorteilchen in dem Polymerisationsreaktor zu regulieren.

[0013] Das US-Patent Nr. 4 652 540 beschreibt die Verwendung von Carbonylsulfid zur Senkung des nachteiligen Effekts auf die Polymerisationsaktivität, der aus giftigen Verunreinigungen, die in den Olefin-Einspeiseströmen enthalten sind, resultiert.

[0014] Veranschaulichende Beispiele für Elektronendonoren schließen Carbonsäureester, Anhydride, Säurehalogenide, Ether, Thioether, Aldehyde, Ketone, Imine, Amine, Amide, Nitrile, Isonitrile, Cyanate, Isocyanate, Thiocyanate, Isothiocyanate, Thioester, Dithioester, Carbonsäureester, Hydrocarbylcarbamate, Hydrocarbylthiocarbamate, Hydrocarbyldithiocarbamate, Urethane, Sulfoxide, Sulfone, Sulfonamide, Organosiliciumverbindungen, die mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, und Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimonverbindungen, die an eine organische Gruppe durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom gebunden sind, ein.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0015] Die Anmelder haben in unerwarteter Weise herausgefunden, dass die Zugabe von mindestens einer Verbindung, umfassend mindestens ein Element der Gruppe 15 und/oder der Gruppe 16 des Periodensystems der Elemente, hierin als Modifizierungsmittel bezeichnet, bei einem Verfahren zur Herstellung von Ethylen/Olefin-Interpolymeren mit einem gegebenen Schmelzindex und gegebener Dichte die Schmelzpeaktemperatur (T_M) des Ethylen/Olefin-Interpolymeren senkt. Die Schmelzpeaktemperatur (T_M)-Werte hierin wurden durch Differenzialscanningkalorimetrie gemäß ASTM D 3418-97 erhalten.

[0016] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung zur Herstellung eines Ethylen-/Olefin-Interpolymeren, das bei einem gegebenen Schmelzindex und bei einer gegebenen Dichte eine verringerte Schmelzpeaktemperatur (T_M) aufweist, umfasst die Einführung in ein Polymerisationsmedium, das Ethylen und mindestens ein oder mehrere andere Olefine umfasst, mindestens eines Ziegler-Natta-Katalysators, der aus mindestens einer Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung und mindestens ein Modifizierungsmittel, umfasst, besteht, wobei das Modifizierungsmittel in dem Polymerisationsmedium in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um die Schmelz-

peaktemperatur (T_M) des Ethylen/Olefin-Interpolymeren auf einen Grad zu senken, der unterhalb jenem liegt, welcher bei dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Modifiziermittels resultieren würde.

[0017] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur (T_M) eines Ethylen/Olefin-Interpolymeren mit einem bestimmten Schmelzindex (MI) und einer bestimmten Dichte. Das Verfahren umfasst die Einführung eines Modifiziermittels in einen Polymerisationsprozess, der Ethylen und mindestens ein oder mehrere andere Olefine und mindestens einen Ziegler-Natta-Katalysator, umfassend eine Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, umfasst, und zwar in einer Menge, die ausreicht, um die Schmelzpeaktemperatur (T_M) zu senken.

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Ethylen/Olefin-Interpolymere, welche für einen gegebenen Schmelzindex und eine gegebene Dichte verringerte Schmelzpeaktemperaturen (T_M) besitzen.

[0019] Alle Erwähnungen hierin bezüglich Elementen der Gruppe 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 mit 1 bis 18 beziffert.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0020] Die Anmelder haben in unerwarteter Weise herausgefunden, dass die Zugabe von mindestens einer Verbindung, umfassend mindestens ein Element der Gruppe 15 und/oder der Gruppe 16 des Periodensystems der Elemente, hierin als Modifiziermittel bezeichnet, zu einem Verfahren zur Herstellung von Ethylen/Olefin-Interpolymeren, die einen gegebenen Schmelzindex und eine gegebene Dichte besitzen, die Schmelzpeaktemperatur (T_M) des Ethylen/Olefin-Interpolymeren senkt. Die Schmelzpeaktemperatur (T_M)-Werte hierin wurden mittels Differenzialscanningcalorimetrie gemäß ASTM D 3418-97 erhalten.

[0021] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung zur Herstellung eines Ethylen-/Olefin-Interpolymeren mit, bei einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte, einer verringerten Schmelzpeaktemperatur (T_M) umfasst die Einführung in ein Polymerisationsmedium, das Ethylen und mindestens ein und mehrere andere Olefine, mindestens einen Ziegler-Natta-Katalysator, umfassend eine Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung und mindestens ein Modifiziermittel, umfasst, wobei das Modifiziermittel in dem Polymerisationsmedium in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um die Schmelzpeaktemperatur (T_M) des Ethylen/Olefin-Interpolymeren auf einen Grad zu senken, der unterhalb dem liegt, welcher erhalten werden würde bei dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Modifiziermittels.

[0022] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur (T_M) eines Ethylen/Olefin-Interpolymeren mit einem bestimmten Schmelzindex (MI) und einer bestimmten Dichte. Das Verfahren umfasst die Einführung eines Modifiziermittels in einen Polymerisationsprozess, der Ethylen und mindestens ein oder mehrere andere Olefine und mindestens einen Ziegler-Natta-Katalysator, umfassend eine Komponente, umfassend mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, umfasst, und zwar in einer Menge, die ausreicht, um die Schmelzpeaktemperatur (T_M) zu senken.

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Ethylen/Olefin-Interpolymere, welche für einen gegebenen Schmelzindex und eine gegebene Dichte verringerte Schmelzpeaktemperaturen (T_M) besitzen.

[0024] Gegebenenfalls kann ein halogener Kohlenwasserstoff dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden. Jeder beliebige halogenierte Kohlenwasserstoff kann in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Sofern erwünscht, können mehr als ein halogener Kohlenwasserstoff verwendet werden. Typische für solche halogenierten Kohlenwasserstoffe sind Monohalogen- und Polyhalogen-substituierte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0025] Das Modifiziermittel und der wahlfreie halogenierte Kohlenwasserstoff kann dem Polymerisationsmedium in jeder beliebigen Weise hinzugesetzt werden. Das Modifiziermittel und der halogenierte Kohlenwasserstoff kann dem Olefinpolymerisationskatalysator vor Zugabe zu dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden, oder er kann getrennt von dem Katalysator dem Polymerisationsmedium in jeder im Fachbereich bekannten Weise hinzugegeben werden. Zum Beispiel kann das Modifiziermittel gegebenenfalls mit dem halo-

genierten Kohlenwasserstoff vor Zugabe zu dem Polymerisationsmedium vorgemischt werden.

[0026] Wenn ein Gasphasen-Wirbelbett-Verfahren zur Interpolymerisation von Ethylen zur Anwendung kommt, kann es vorteilhaft sein, dass Modifiziermittel vor der Wärmeabfuhrvorrichtung, z. B. dem Wärmeaustauscher, hinzuzusetzen, um die Rate des Foulings der Wärmeabfuhrvorrichtung zusätzlich zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur des Polymerproduktes zu verringern.

[0027] Das hierin zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur (T_M) des Ethylen/Olefin-Interpolymeren verwendete Modifiziermittel ist jede beliebige Verbindung, die mindestens ein aus der Gruppe 15 und/oder der Gruppe 16 des Periodensystems der Elemente gewähltes Atom umfasst. Veranschaulichende Beispiele für Modifiziermittel schließen Carbonsäureester, Anhydride, Säurehalogenide, Ether, Thioether, Aldehyde, Ketone, Imine, Amine, Amide, Nitrile, Isonitrile, Cyanate, Isocyanate, Thiocyanate, Isothiocyanate, Thioester, Dithioester, Kohlensäureester, Hydrocarbylcarbamate, Hydrocarbylthiocarbamate, Hydrocarbyldithiocarbamate, Urethane, Sulfoxide, Sulfone, Sulfonamide, Organosiliciumverbindungen, enthaltend mindestens ein Sauerstoffatom, und Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimonverbindungen, die an eine organische Gruppe durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom gebunden sind, ein. Ebenfalls veranschaulichend sind Verbindungen, wie O_2 , CO , CO_2 , COS , NO , N_2O , NO_2 und dergleichen.

[0028] Beispiele für hierin verwendete Ether zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur sind jedwede Verbindungen, die mindestens eine C-O-C-Etherbindung beinhalten. Eingeschlossen innerhalb der Etherverbindungen sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispielhafte Ether sind Dialkylether, Diarylether, Dialkarylether, Diaralkylether, Alkylarylether, Alkylalkarylether, Alkylaralkylether, Arylalkarylether, Arylaralkylether und Alkarylalalkyl ether. Eingeschlossen innerhalb der Ether sind Verbindungen wie Dimethylether; Diethylether; Dipropylether; Diisopropylether; Dibutylether; Diisoamylether; Di-tert-butylether; Diphenylether; Dibenzylether; Divinylether; Butylmethylether; Butylethylether; sec-Butylmethylether; tert-Butylmethylether; Cyclopentylmethylether; Cyclohexylethylether; tert-Amylmethylether; sec-Butylethylether; Chlormethylmethylether; Trimethylsilylmethylmethylether; Bis(trimethylsilylmethyl)ether; Bis(2,2,2-trifluorethyl)ether; Methylphenylether; Ethylenoxid; Propylenoxid; 1,2-Epoxybutan; Cyclopentenoxid; Epichlorhydrin; Furan; 2,3-Dihydrofuran; 2,5-Dihydrofuran; Tetrahydrofuran; 2-Methyltetrahydrofuran; 2,5-Dimethyltetrahydrofuran; 2-Methylfuran; 2,5-Dimethylfuran; Tetrahydropyran; 1,2-Epoxybut-3-en; Styrenoxid; 2-Ethylfuran; Oxazol; 1,3,4-Oxadiazol; 3,4-Dichlor-1,2-epoxybutan; 3,4-Dibrom-1,2-epoxybutan; Dimethoxymethan; 1,1-Dimethoxyethan; 1,1,1-Trimethoxymethan; 1,1,1-Trimethoxyethan; 1,1,2-Trimethoxyethan; 1,1-Dimethoxypropan; 1,2-Dimethoxypropan; 2,2-Dimethoxypropan; 1,3-Dimethoxypropan; 1,1,3-Trimethoxypropan; 1,4-Dimethoxybutan; 1,2-Dimethoxybenzen; 1,3-Dimethoxybenzen; 1,4-Dimethoxybenzen; Ethylenglykoldimethylether; Di(ethylenglykol)dimethylether; Di(ethylenglykol)diethylether; Di(ethylenglykol)dibutylether; Di(ethylenglykol)-tertbutylmethylether; Tri(ethylenglykol)dimethylether; Tri(ethylenglykol)diethylether; Tetra(ethylenglykol)dimethylether; 2,2-Diethyl-1,3-dimethoxypropane; 2-Methyl-2-ethyl-1,3-dimethoxypropane; 2-Methoxyfuran; 3-Methoxyfuran; 1,3-Dioxolan; 2-Methyl-1,3-dioxolan; 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan; 2-Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan; 2,2-Tetramethylen-1,3-dioxolan; 2,2-Pentamethylen-1,3-dioxolan; 1,3-Dioxan; 1,4-Dioxan; 4-Methyl-1,3-dioxan; 1,3,5-Trioxan und 3,4-Epoxytetrahydrofuran und dergleichen.

[0029] Bevorzugt zur Verwendung hierin als Etherverbindungen zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur sind Tetrahydropyran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropyl ether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 1,3-Dimethoxypropan, 1,2-Dimethoxybutan, 1,3-Dimethoxybutan, 1,4-Dimethoxybutan und Tetrahydropyran.

[0030] Beispielhaft für hierin verwendete Thioether zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur sind jedwede Verbindungen, die mindestens eine C-S-C-Thioetherbindung beinhalten. Eingeschlossen innerhalb der Thioetherverbindungen sind Verbindungen, welche Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispielhafte Thioether sind Dialkylthioether, Diarylthioether, Dialkarylthioether, Diaralkylthioether, Alkylarylthioether, Alkylalkarylthioether, Alkylaralkylthioether, Arylalkarylthioether, Arylaralkylthioether und Alkarylalalkylthioether. Eingeschlossen sind Verbindungen wie Dimethylsulfid; Diethylsulfid; Dipropylsulfid; Diisopropylsulfid; Dibutylsulfid; Dipentylsulfid; Dihexylsulfid; Dioctylsulfid; Diisoamylsulfid; Di-tert-butylsulfid; Diphenylsulfid; Dibenzylsulfid; Divinylsulfid; Diallylsulfid; Dipropargylsulfid; Dicyclopropylsulfid; Dicyclopentylsulfid; Dicyclohexylsulfid; Allylmethylsulfid; Allylethylsulfid; Allylcyclohexylsulfid; Allylphenylsulfid; Allylbenzylsulfid; Allyl-2-tolylsulfid; Allyl-3-tolylsulfid; Benzylmethylsulfid; Benzylethylsulfid; Benzylisoamylsulfid; Benzylchlormethylsulfid; Benzylcyclohexylsulfid; Benzylphenylsulfid; Benzyl-1-naphthylsulfid; Benzyl-2-naphthylsulfid; Butylmethylsulfid; Butylethylsulfid; sec-Butylmethylsulfid; tert-Butylmethylsulfid; Butylcyclopentylsulfid; Butyl 2-chlorethylsulfid; Cyclopentyl-

tylmethylsulfid; Cyclohexylethylsulfid; Cyclohexylvinylsulfid; tert-Amylmethylsulfid; sec-Butylethylsulfid; tert-Butylethylsulfid; tert-Amylethylsulfid; Cyclododecylmethylsulfid; Bis(2-cyclopenten-1-yl)sulfid; 1-Methylthio-1,3-cyclohexadien; 1-Methylthio-1,4-cyclohexadien; Chlormethylmethylsulfid; Chlormethylethylsulfid; Bis(2-tolyl)sulfid; Trimethylsilylmethylmethylsulfid; Trimethylensulfid; Thiophen; 2,3-Dihydrothiophen; 2,5-Dihydrothiophen; Tetrahydrothiophen; 2-Methyltetrahydrothiophen; 2,5-Dimethyltetrahydrothiophen; 4,5-Dihydro-2-methylthiophen; 2-Methylthiophen; 2,5-Dimethylthiophen; 3-Bromthiophen; 2,3-Benzothiophen; 2-Methylbenzothiophen; Dibenzothiophen; Isobenzothiophen; 1,1-Bis(methylthio)ethan; 1,1,1-Tris(methylthio)ethan; 1,1,2-Tris(methylthio)ethan; 1,1-Bis(methylthio)propan; 1,2-Bis(methylthio)propan; 2,2-Bis(methylthio)propan; 1,3-Bis(methylthio)propan; 1,1,3-Tris(methylthio)propan; 1,4-Bis(methylthio)butan; 1,2-Bis(methylthio)benzen; 1,3-Bis(methylthio)benzen; 1,4-Bis(methylthio)benzen; Ethylenglykoldimethylsulfid; Ethylenglykoldiethylsulfid; Ethylenglykoldivinylsulfid; Ethylenglykoldiphenylsulfid; Ethylenglykol-tert-butylmethylsulfid; Ethylenglykol-tert-butylethylsulfid; 2,5-Bis(methylthio)thiophen; 2-Methylthiothiophen; 3-Methylthiothiophen; 2-Methylthiotetrahydropyran; 3-Methylthiotetrahydropyran; 1,3-Dithiolan; 2-Methyl-1,3-dithiolan; 2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan; 2-Ethyl-2-methyl-1,3-dithiolan; 2,2-Tetramethylen-1,3-dithiolan; 2,2-Pentamethylen-1,3-dithiolan; 2-Vinyl-1,3-dithiolan; 2-Chlormethyl-1,3-dithiolan; 2-Methylthio-1,3-dithiolan; 1,3-Dithian; 1,4-Dithian; 4-Methyl-1,3-dithian; 1,3,5-Trithian; 2-(2-Ethylhexyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Isopropyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-sec-Butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-tert-Butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Cyclohexyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Phenyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Cumyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(2-Phenylethyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(2-Cyclohexylethyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(p-Chlorphenyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(p-Fluorphenyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(Diphenylmethyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Dicyclohexyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Diethyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Dipropyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Diisopropyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Dibutyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Diisobutyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-ethyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-propyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-benzyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-methylcyclohexyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Isopropyl-2-isopentyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Bis(2-cyclohexylmethyl)-1,3-bis(methylthio)propan und dergleichen.

[0031] Jedwedes Amin kann hierin zur Anwendung kommen, um die Schmelzpeaktemperatur zu verringern. Eingeschlossen sind Aminverbindungen, welche Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispielhafte Amine sind primäre, sekundäre und tertiäre Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkyl-substituierte Amine. Beispiele für Amine sind Ammoniak; Methylamin; Ethylamin; Propylamin; Isopropylamin; Butylamin; Isobutylamin; Amylamin; Isoamylamin; Octylamin; Cyclohexylamin; Anilin; Dimethylamin; Diethylamin; Dipropylamin; Diisopropylamin; Diethylamin; Diisobutylamin; Diamylamin; Diisoamylamin; Dioctylamin; Dicyclohexylamin; Trimethylamin; Triethylamin; Tripropylamin; Triisopropylamin; Tributylamin; Triisobutylamin; Triamylamin; Triisoamylamin; Trioctylamin; Tricyclohexylamin; N-Methylanilin; N-Ethylanilin; N-Propylanilin; N-Isopropylanilin; N-Butylanilin; N-Isobutylanilin; N-Amylanilin; N-Isoamylanilin; N-Octylanilin; N-Cyclohexylanilin; N,N-Dimethylanilin; N,N-Diethylanilin; N,N-Dipropylanilin; N,N-Diisopropylanilin; N,N-Dibutylanilin; N,N-Diisobutylanilin; N,N-Diamylanilin; N,N-Diisoamylanilin; N,N-Dioctylanilin; N,N-Dicyclohexylanilin; Azetidin; 1-Methylazetidin; 1-Ethylazetidin; 1-Propylazetidin; 1-Isopropylazetidin; 1-Butylazetidin; 1-Isobutylazetidin; 1-Amylazetidin; 1-Isoamylazetidin; Pyrrolidin; N-Methylimidazole; 1-Methylpyrrolidin; 1-Ethylpyrrolidin; 1-Propylpyrrolidin; 1-Isopropylpyrrolidin; 1-Butylpyrrolidin; 1-Isobutylpyrrolidin; 1-Amylpyrrolidin; 1-Isoamylpyrrolidin; 1-Octylpyrrolidin; 1-Cyclohexylpyrrolidin; 1-Phenylpyrrolidin; Piperidin; 1-Methylpiperidin; 1-Ethylpiperidin; 1-Propylpiperidin; 1-Isopropylpiperidin; 1-Butylpiperidin; 1-Isobutylpiperidin; 1-Amylpiperidin; 1-Isoamylpiperidin; 1-Octylpiperidin; 1-Cyclohexylpiperidin; 1-Phenylpiperidin; Piperazin; 1-Methylpiperazin; 1-Ethylpiperazin; 1-Propylpiperazin; 1-Isopropylpiperazin; 1-Butylpiperazin; 1-Isobutylpiperazin; 1-Amylpiperazin; 1-Isoamylpiperazin; 1-Octylpiperazin; 1-Cyclohexylpiperazin; 1-Phenylpiperazin; 1,4-Dimethylpiperazin; 1,4-Diethylpiperazin; 1,4-Dipropylpiperazin; 1,4-Diisopropylpiperazin; 1,4-Dibutylpiperazin; 1,4-Diisobutylpiperazin; 1,4-Diamylpiperazin; 1,4-Diisoamylpiperazin; 1,4-Dioctylpiperazin; 1,4-Dicyclohexylpiperazin; 1,4-Diphenylpiperazin; Pyridin; 2-Methylpyridin; 4-Methylpyridin; Hexamethyldisilazan; Morpholin; N-Methylmorpholin und dergleichen. Bevorzugt zur Verwendung hierin sind Pyridin, 4-Methylpyridin, N-Methylmorpholin und N-Methylimidazol.

[0032] Beispiele für hierin verwendete Carbonsäureester, um die Schmelzpeaktemperatur zu senken, sind jedwede Carbonsäureesterverbindungen, die mindestens eine C(=O)-O-C-Esterbindung enthalten. Beispielhafte Carbonsäureester sind gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Esterbindung enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Carbonsäureester sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Weitere Beispiele sind Carbonsäureester wie Methylformiat; Methyleacetat; Ethylacetat; Vinylacetat; Propylacetat; Butylacetat; Isopropylacetat; Isobutylacetat; Octylacetat;

Cyclohexylacetat; Ethylpropionat; Ethylvalerat; Methylchloracetat; Ethyldichloracetat, Methylmethacrylat; Ethylcrotonat; Ethylpivalat; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Propylbenzoat; Butylbenzoat; Isobutylbenzoat; Isopropylbenzoat; Octylbenzoat; Cyclohexylbenzoat; Phenylbenzoat; Benzylbenzoat; Methyl-2-methylbenzoat; Ethyl-2-methylbenzoat; Propyl-2-methylbenzoat; Isopropyl-2-methylbenzoat; Butyl-2-methylbenzoat; Isobutyl-2-methylbenzoat; Octyl-2-methylbenzoat; Cyclohexyl-2-methylbenzoat; Phenyl-2-methylbenzoat; Benzyl-2-methylbenzoat; Methyl-3-methylbenzoat; Ethyl-3-methylbenzoat; Propyl-3-methylbenzoat; Isopropyl-3-methylbenzoat; Butyl-3-methylbenzoat; Isobutyl-3-methylbenzoat; Octyl-3-methylbenzoat; Cyclohexyl-3-methylbenzoat; Phenyl-3-methylbenzoat; Benzyl-3-methylbenzoat; Methyl-4-methylbenzoat; Ethyl-4-methylbenzoat; Propyl-4-methylbenzoat; Isopropyl-4-methylbenzoat; Butyl-4-methylbenzoat; Isobutyl-4-methylbenzoat; Octyl-4-methylbenzoat; Cyclohexyl-4-methylbenzoat; Phenyl-4-methylbenzoat; Benzyl-4-methylbenzoat; Methyl-o-chlorbenzoat; Ethyl-o-chlorbenzoat; Propyl-o-chlorbenzoat; Isopropyl-o-chlorbenzoat; Butyl-o-chlorbenzoat; Isobutyl-o-chlorbenzoat; Amyl-o-chlorbenzoat; Isoamyl-o-chlorbenzoat; Octyl-o-chlorbenzoat; Cyclohexyl-o-chlorbenzoat; Phenyl-o-chlorbenzoat; Benzyl-o-chlorbenzoat; Methyl-m-chlorbenzoat; Ethyl-m-chlorbenzoat; Propyl-m-chlorbenzoat; Isopropyl-m-chlorbenzoat; Butyl-m-chlorbenzoat; Isobutyl-m-chlorbenzoat; Amyl-m-chlorbenzoat; Isoamyl-m-chlorbenzoat; Octyl-m-chlorbenzoat; Cyclohexyl-m-chlorbenzoat; Phenyl-m-chlorbenzoat; Benzyl-m-chlorbenzoat; Methyl p-chlorbenzoat; Ethyl p-chlorbenzoat; Propyl p-chlorbenzoat; Isopropyl p-chlorbenzoat; Butyl p-chlorbenzoat; Isobutyl p-chlorbenzoat; Amyl p-chlorbenzoat; Isoamyl p-chlorbenzoat; Octyl p-chlorbenzoat; Cyclohexyl p-chlorbenzoat; Phenyl p-chlorbenzoat; Benzyl p-chlorbenzoat; Dimethylmaleat; Dimethylphthalat; Diethylphthalat; Dipropylphthalat; Dibutylphthalat; Diisobutylphthalat; Methylethylphthalat; Methylpropylphthalat; Methylbutylphthalat; Methylisobutylphthalat; Ethylpropylphthalat; Ethylbutylphthalat; Ethylisobutylphthalat; Propylbutylphthalat; Propylisobutylphthalat; Dimethylterephthalat; Diethylterephthalat; Dipropylterephthalat; Dibutylterephthalat; Diisobutylterephthalat; Methylethylterephthalat; Methylpropylterephthalat; Methylbutylterephthalat; Methylisobutylterephthalat; Ethylpropylterephthalat; Ethylbutylterephthalat; Ethylisobutylterephthalat; Propylbutylterephthalat; Propylisobutylterephthalat; Dimethylisophthalat; Diethylisophthalat; Dipropylisophthalat; Dibutylisophthalat; Diisobutylisophthalat; Methylethylisophthalat; Methylpropylisophthalat; Methylbutylisophthalat; Methylisobutylisophthalat; Ethylpropylisophthalat; Ethylbutylisophthalat; Ethylisobutylisophthalat; Propylbutylisophthalat; Propylisobutylisophthalat; Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Estermischungen von Cellulose und dergleichen.

[0033] Beispiele für hierin verwendete Thioester zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur sind Verbindungen, die mindestens eine C(=O)-S-C-Thioesterbindung enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Thioesterbindung enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Thioester sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispielhafte Thioester sind Methylthiolacetat; Ethylthiolacetat; Propylthiolacetat; Isopropylthiolacetat; Butylthiolacetat; Isobutylthiolacetat; Amylthiolacetat; Isoamylthiolacetat; Octylthiolacetat; Cyclohexylthiolacetat; Phenylthiolacetat; 2-Chlorethylthiolacetat; 3-Chlorpropylthiolacetat; Methylthiobenzoat; Ethylthiobenzoat; Propylthiobenzoat; Isopropylthiobenzoat; Butylthiobenzoat; Isobutylthiobenzoat; Amylthiobenzoat; Isoamylthiobenzoat; Octylthiobenzoat; Cyclohexylthiobenzoat; Phenylthiobenzoat; 2-Chlorethylthiobenzoat; 3-Chlorpropylthiobenzoat und dergleichen.

[0034] Beispiele für hierin verwendete Amide zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur sind Verbindungen, die mindestens eine C(=O)-N-Amidbindung enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Amidbindung enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Amide sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für Amide sind Formamid; Acetamid; Propionamid; Isobutyramid; Trimethylacetamid; Hexanoamid; Octadecanamid; Cyclohexancarboxamid; 1-Adamantancarboxamid; Acrylamid; Methacrylamid; 2-Fluoracetamid; 2-Chloracetamid; 2-Bromacetamid; 2,2-Dichloracetamid; 2,2,2-Trifluoracetamid; 2,2,2-Trichloracetamid; 2-Chlorpropionamid; Benzamid; N-Methylformamid; N-Ethylformamid; N-Propylformamid; N-Butylformamid; N-Isobutylformamid; N-Amylformamid; N-Cyclohexylformamid; Formanilid; N-Methylacetamid; N-Ethylacetamid; N-Propylacetamid; N-Butylacetamid; N-Isobutylacetamid; N-Amylacetamid; N-Cyclohexylacetamid; Acetanilid; N-Methylpropionamid; N-Ethylpropionamid; N-Propylpropionamid; N-Butylpropionamid; N-Isobutylpropionamid; N-Amylpropionamid; N-Cyclohexylpropionamid; N-Phenylpropionamid; N-Methylisobutyramid; N-Methyltrimethylacetamid; N-Methylhexanoamid; N-Methyloctadecanamid; N-Methylacrylamid; N-Methylmethacrylamid; N-Methyl-2-fluoracetamid; N-Methyl-2-chloracetamid; N-Methyl-2-bromacetamid; N-Methyl-2,2-dichloracetamid; N-Methyl-2,2,2-trifluoracetamid; N-Methyl-2,2,2-trichloracetamid; N-Methyl-2-chlorpropionamid; N,N-Dimethylformamid; N,N-Diethylformamid; N,N-Diisopropylformamid; N,N-Dibutylformamid; N-Methylformanilid; N,N-Dimethylacetamid; N,N-Diethylacetamid; N,N-Diisopropylacetamid; N,N-Dibutylacetamid; N-Methylacetanilid; N,N-Dimethylpropionamid; N,N-Diethylpropionamid; N,N-Diisopropylpropionamid; N,N-Dibutylpropionamid;

N,N-Dimethylisobutyramid; N,N-Dimethyltrimethylacetamid; N,N-Dimethylhexanoamid; N,N-Dimethyloctadecanamid; N,N-Dimethylacrylamid; N,N-Dimethylmethacrylamid; N,N-Dimethyl-2-fluoracetamid; N,N-Dimethyl-2-chloracetamid; N,N-Dimethyl-2-bromacetamid; N,N-Dimethyl-2,2-dichloracetamid; N,N-Dimethyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diethyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diisopropyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Dibutyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Dimethyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Diethyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Diisopropyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Dibutyl-2,2,2-Trichloracetamid; N,N-Dimethyl-2-chlorpropionamid; 1-Acetylazetidin; 1-Acetylpyrrolidin; 1-Acetylperidin; 1-Acetylperazin; 1-Acetylperazin; 1,4-Diacetylperazin und dergleichen. Bevorzugt zur Verwendung hierin sind N,N-Formamid, N,N-Dimethylacetamid und N,N-Diisopropylformamid.

[0035] Beispiele für hierin verwendete Anhydride zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur sind Verbindungen, die mindestens eine $C(=O)-O-C(=O)$ -Anhydridbindung enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Anhydridbindung enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Anhydride sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für Anhydride sind Essigsäureanhydrid; Propionsäureanhydrid; Buttersäureanhydrid; Isobuttersäureanhydrid; Valerinsäureanhydrid; Trimethylessigsäureanhydrid; Hexansäureanhydrid; Heptansäureanhydrid; Decansäureanhydrid; Laurinsäureanhydrid; Myristinsäureanhydrid; Palmitinsäureanhydrid; Stearinsäureanhydrid; Docosansäureanhydrid; Crotonsäureanhydrid; Methacrylsäureanhydrid; Ölsäureanhydrid; Linolsäureanhydrid; Chloressigsäureanhydrid; Iodessigsäureanhydrid; Dichloressigsäureanhydrid; Trifluoressigsäureanhydrid; Chlordifluoressigsäureanhydrid; Trichloressigsäureanhydrid; Pentafluorpropionsäureanhydrid; Heptafluorbuttersäureanhydrid; Bernsteinsäureanhydrid; Methylbernsteinsäureanhydrid; 2,2-Dimethylbernsteinsäureanhydrid; Itaconsäureanhydrid; Maleinsäureanhydrid; Glutarsäureanhydrid; Diglykolsäureanhydrid; Benzoessäureanhydrid; Phenylbernsteinsäureanhydrid; Phenylmaleinsäureanhydrid; Homophthalsäureanhydrid; Isatosäureanhydrid; Phthalsäureanhydrid; Tetrafluorophthalsäureanhydrid; Tetrabromophthalsäureanhydrid; gemischte Anhydride und dergleichen.

[0036] Beispiele für hierin verwendete Säurehalogenide zur Senkung der Schmelztemperatur sind Verbindungen, die mindestens eine $-C(=O)-X$ -Säurehalogenidgruppe, wobei X ein Halogen ist, enthält. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Säurehalogenidgruppe enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Säurehalogenide sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für Säurehalogenide sind Acetylchlorid; Acetylbromid; Chloracetylchlorid; Dichloracetylchlorid; Trichloracetylchlorid; Trifluoracetylchlorid; Tribromacetylchlorid; Propionylchlorid; Propionylbromid; Butyrylchlorid; Isobutyrylchlorid; Trimethylacetylchlorid; 3-Cyclopentylpropionylchlorid; 2-Chlorpropionylchlorid; 3-Chlorpropionylchlorid; tert-Butylacetylchlorid; Isovalerylchlorid; Hexanoylchlorid; Heptanoylchlorid; Decanoylchlorid; Lauroylchlorid; Myristoylchlorid; Palmitoylchlorid; Stearoylchlorid; Oleoylchlorid; Cyclopentancarboxylchlorid; Oxalylchlorid; Malonyldichlorid; Succinylchlorid; Glutaryldichlorid; Adipoylchlorid; Pimeloylchlorid; Suberoylchlorid; Azelaoylchlorid; Sebacylchlorid; Dodecandioyldichlorid; Methoxyacetylchlorid; Acetoxyacetylchlorid und dergleichen.

[0037] Beispiele für hierin verwendete Aldehyde zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur sind Verbindungen, die mindestens eine $C-C(=O)-H$ -Aldehydgruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Aldehydgruppe enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Aldehyde sind Verbindungen, die Heteroatome, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, enthalten, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd; Propionaldehyd; Isobutyraldehyd; Trimethylacetaldehyd; Butyraldehyd; 2-Methylbutyraldehyd; Valeraldehyd; Isovaleraldehyd; Hexanal; 2-Ethylhexanal; Heptaldehyd; Decylaldehyd; Crotonaldehyd; Acrolein; Methacrolein; 2-Ethylacrolein; Chloracetaldehyd; Iodacetaldehyd; Dichloracetaldehyd; Trifluoracetaldehyd; Chlordifluoracetaldehyd; Trichloracetaldehyd; Pentafluorpropionaldehyd; Heptafluorbutyraldehyd; Phenylacetaldehyd; Benzaldehyd; o-Tolylaldehyd; m-Tolualdehyd; p-Tolualdehyd; trans-Cinnamaldehyd; trans-2-Nitrocinnamaldehyd; 2-Brombenzaldehyd; 2-Chlorbenzaldehyd; 3-Chlorbenzaldehyd; 4-Chlorbenzaldehyd und dergleichen.

[0038] Beispiele für hierin verwendete Ketone zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur sind Verbindungen, die mindestens eine $C-C(=O)-C$ -Ketonbindung enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Ketonverknüpfung enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Ketone sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für Ketone sind Aceton; 2-Butanon; 3-Methyl-2-butanon; Pinacolon; 2-Pentanon; 3-Pentanon; 3-Methyl-2-pentanon; 4-Me-

thyl-2-pentanon; 2-Methyl-3-pentanon; 4,4-Dimethyl-2-pentanon; 2,4-Dimethyl-3-pentanon; 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanon; 2-Hexanon; 3-Hexanon; 5-Methyl-2-hexanon; 2-Methyl-3-hexanon; 2-Heptanon; 3-Heptanon; 4-Heptanon; 2-Methyl-3-heptanon; 5-Methyl-3-heptanon; 2,6-Dimethyl-4-heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 4-Octanon; Acetophenon; Benzophenon; Mesityloxid; Hexafluoraceton; Perfluor-2-butanon; 1,1,1-Trichloraceton und dergleichen.

[0039] Beispiele für hierin verwendete Nitrile zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur sind Verbindungen, welche mindestens eine C-C=N-Nitrilgruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Nitrilgruppe enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Nitrile sind Verbindungen, welche Heteroatome, die andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, enthalten. Beispiele für Nitrile sind Acetonitril; Propionitril; Isopropionitril; Butyronitril; Isobutyronitril; Valeronitril; Isovaleronitril; Trimethylacetonitril; Hexannitril; Heptannitril; Heptylcyanid; Octylcyanid; Undecannitril; Malononitril; Succinonitril; Glutaronitril; Adiponitril; Sebaconitril; Allylcyanid; Acrylonitril; Crotononitril; Methacrylonitril; Fumarnitril; Tetracyanoethylen; Cyclopentancarbonitril; Cyclohexancarbonitril; Dichloracetonitril; Fluoracetonitril; Trichloracetonitril; Benzonitril; Benzylcyanid; 2-Methylbenzylcyanid; 2-Chlorbenzonitril; 3-Chlorbenzonitril; 4-Chlorbenzonitril; o-Tolunitril; m-Tolunitril; p-Tolunitril und dergleichen. Bevorzugt hierin sind Acetonitril; Isopropionitril; Trimethylacetonitril und Benzonitril.

[0040] Beispiele für hierin zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur verwendete Isonitrile oder Isocyanide sind Verbindungen, die mindestens eine C-N=C-Isocyanidgruppe enthalten.

[0041] Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Isocyanidgruppe enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Isocyanide sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für Isocyanide sind Methylisocyanid; Ethylisocyanid; Propylisocyanid; Isopropylisocyanid; n-Butylisocyanid; t-Butylisocyanid; s-Butylisocyanid; Pentylisocyanid; Hexylisocyanid; Heptylisocyanid; Octylisocyanid; Nonylisocyanid; Decylisocyanid; Undecanisocyanid; Benzylisocyanid; 2-Methylbenzylisocyanid; 2-Chlorbenzylisocyanid; 3-Chlorbenzylisocyanid; 4-Chlorbenzylisocyanid; o-Tolylisocyanid; m-Tolylisocyanid; p-Tolylisocyanid; Phenylisocyaniddichlorid; 1,4-Phenylendiisocyanid und dergleichen.

[0042] Beispiele für hierin zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur verwendete Thiocyanate sind Verbindungen, die mindestens eine C-SCN-Thiocyanatgruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Thiocyanatgruppe enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Thiocyanate sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für Thiocyanate sind Methylthiocyanat; Ethylthiocyanat; Propylthiocyanat; Isopropylthiocyanat; n-Butylthiocyanat; t-Butylthiocyanat; s-Butylthiocyanat; Pentylthiocyanat; Hexylthiocyanat; Heptylthiocyanat; Octylthiocyanat; Nonylthiocyanat; Decylthiocyanat; Undecanthiocyanat; Benzylthiocyanat; Phenylthiocyanat; 4'-Bromphenylthiocyanat; 2-Methylbenzylthiocyanat; 2-Chlorbenzylthiocyanat; 3-Chlorbenzylthiocyanat; 4-Chlorbenzylthiocyanat; o-Tolylthiocyanat; m-Tolylthiocyanat; p-Tolylthiocyanat und dergleichen.

[0043] Beispiele für hierin zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur verwendete Isothiocyanate sind Verbindungen, die mindestens eine C-NCS-Isothiocyanatgruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Isothiocyanatgruppe enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Isothiocyanate sind Verbindungen, die Heteroatome, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, enthalten. Beispiele für Isothiocyanate sind Methylisothiocyanat; Ethylisothiocyanat; Propylisothiocyanat; Isopropylisothiocyanat; n-Butylisothiocyanat; t-Butylisothiocyanat; s-Butylisothiocyanat; Pentylisothiocyanat; Hexylisothiocyanat; Heptylisothiocyanat; Octylisothiocyanat; Nonylisothiocyanat; Decylisothiocyanat; Undecanisothiocyanat; Phenylisothiocyanat; Benzylisothiocyanat; Phenethylisothiocyanat; o-Tolylisothiocyanat; 2-Fluorphenylisothiocyanat; 3-Fluorphenylisothiocyanat; 4-Fluorphenylisothiocyanat; 2-Nitrophenylisothiocyanat; 3-Nitrophenylisothiocyanat; 4-Nitrophenylisothiocyanat; 2-Chlorphenylisothiocyanat; 2-Bromphenylisothiocyanat; 3-Chlorphenylisothiocyanat; 3-Bromphenylisothiocyanat; 4-Chlorphenylisothiocyanat; 2,4-Dichlorphenylisothiocyanat; R-(+)-alpha-methylbenzylisothiocyanat; S-(-)-alpha-Methylbenzylisothiocyanat; 3-Isoprenyl-alpha,alpha-dimethylbenzylisothiocyanat; trans-2-Phenylcyclopropylisothiocyanat; 1,3-Bis(isocyanatmethyl)-benzen; 1,3-Bis(1-isocyanat-1methylethyl)benzen; 2-Ethylphenylisothiocyanat; Benzoylisothiocyanat; 1-Naphthylisothiocyanat; Benzoylisothiocyanat; 4-Bromphenylisothiocyanat; 2-Methoxyphenylisothiocyanat; m-Tolylisothiocyanat; alpha,alpha,alpha-Trifluor-m-tolylisothiocyanat; 3-Fluorphenylisothiocyanat; 3-Chlorphenylisothiocyanat; 3-Bromphenylisothiocyanat; 1,4-Phenylendiisothiocyanat; 1-Isothiocyanat-4-(trans-4-propylcyclohe-

xyl)benzen; 1-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-4-isothiocyanatbenzen; 1-Isothiocyanat-4-(trans-4-octylcyclohexyl)benzen; 2-Methylbenzylisothiocyanat; 2-Chlorbenzoylisothiocyanat; 3-Chlorbenzoylisothiocyanat; 4-Chlorbenzoylisothiocyanat; m-Toluylisothiocyanat; p-Toluylisothiocyanat und dergleichen.

[0044] Beispiele für hierin zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur verwendete Sulfoxide sind Verbindungen, die mindestens eine C-S(=O)-C-Sulfoxogruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Sulfoxogruppe enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Sulfoxide sind Verbindungen, die Heteroatome, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, enthalten. Beispiele für Sulfoxide sind Methylsulfoxid; Ethylsulfoxid; Propylsulfoxid; Butylsulfoxid; Pentylsulfoxid; Hexylsulfoxid; Heptylsulfoxid; Octylsulfoxid; Nonylsulfoxid; Decylsulfoxid; Phenylsulfoxid; p-Tolylsulfoxid; m-Tolylsulfoxid; o-Tolylsulfoxid; Methylphenylsulfoxid; (R)-(+)-Methyl-p-tolylsulfoxid; (S)-(-)-Methylphenylsulfoxid; Phenylvinylsulfoxid; 4-Chlorphenylsulfoxid; Methyl(phenylsulfinyl)acetat; Benzylsulfoxid; Tetramethylensulfoxid; Methylmethylsulfinylmethylsulfoxid; dl-Methioninsulfoxid; dl-Methioninsulfoximin und dergleichen.

[0045] Beispiele für hierin zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur verwendete Sulfone sind Verbindungen, die mindestens eine C-S(=O)₂-C-Sulfongruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Sulfongruppe enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Sulfone sind Verbindungen, die Heteroatome, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, enthalten. Beispiele für Sulfone sind Methylsulfon; Ethylsulfon; Propylsulfon; Butylsulfon; Methylvinylsulfon; Ethylvinylsulfon; Divinylsulfon; Phenylvinylsulfon; Allylphenylsulfon; cis-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen; 2-(phenylsulfonyl)tetrahydropyran; Chlormethylphenylsulfon; Brommethylphenylsulfon; Phenyltribrommethylsulfon; 2-Chlorethylphenylsulfon; Methylthiomethylphenylsulfon; (Phenylsulfonyl)acetonitril; Chlormethyl p-tolylsulfon; N,N-Bis(p-tolylsulfonylmethyl)ethylamin; Methylthiomethyl p-tolylsulfon; 2-(Phenylsulfonyl)acetophenon; Methylphenylsulfonylacetat; 4-Fluorphenylmethylsulfon; 4-Chlorphenyl-2-chlor-1,1,2-trifluorethylsulfon; Tosylmethylisocyanid; Phenylsulfon; Benzylsulfon; Phenyl-trans-styrylsulfon; 1-Methyl-2-((phenylsulfonyl)methyl)-benzen; 1-Brommethyl-2-((phenylsulfonyl)-methyl)benzen; p-Tolylsulfon; Bis(phenylsulfonyl)methan; 4-Chlorphenylphenylsulfon; 4-Fluorphenylsulfon; 4-Chlorphenylsulfon; 4,4'-Sulfonylbis(methylbenzoat); 9-Oxo-9H-thioxanthen; 3-Carbonitril-10,10-dioxid; Tetramethylensulfon; 3-Methylsulfolan; 2,4-Dimethylsulfolan; trans-3,4-Dichlortetrahydrothiophen-1,1-dioxid; trans-3,4-Dibromtetrahydrothiophen-1,1-dioxid; 3,4-Epoxytetrahydrothiophen-1,1-dioxid; Butadiensulfon; 3-Ethyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid und dergleichen.

[0046] Beispiele für hierin zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur verwendete Phosphorverbindungen sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Phosphorverbindungen mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Phosphoratom enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Phosphorverbindungen sind Heteroatome enthaltende Verbindungen, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für Phosphorverbindungen sind Trimethylphosphin; Triethylphosphin; Trimethylphosphit; Triethylphosphit; Hexamethylphosphortriamid; Hexamethylphosphoramid; Tripiperidinophosphinoxid; Triphenylphosphin; Tri-p-tolylphosphin; Tri-m-tolylphosphin; Tri-o-tolylphosphin; Methylphenylphosphin; Ethylphenylphosphin; Isopropylphenylphosphin; Allylphenylphosphin; Cyclohexyldiphenylphosphin; Benzoyldiphenylphosphin; Di-tert-butylphenylphosphoramidit; Di-tert-butylphenylphosphoramidit; Di-tert-butylphenylphosphoramidit; Diallyldiisopropylphosphoramidit und dergleichen.

[0047] Beispiele für hierin zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur verwendete Organosiliciumverbindungen sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Organosiliciumverbindungen mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoffatom enthalten. Eingeschlossen innerhalb der Organosiliciumverbindungen sind Heteroatome enthaltende Verbindungen, welche andere Atome als Kohlenstoff sind, gewählt aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für Organosiliciumverbindungen sind Tetramethylorthosilicat; Tetrapropylorthosilicat; Tetrabutylorthosilicat; Trichlormethoxysilan; Trichlorethoxysilan; Trichlorpropoxysilan; Trichlorisopropoxysilan; Trichlorbutoxysilan; Trichlorisobutoxysilan; Dichlordimethoxysilan; Dichlordiethoxysilan; Dichlordipropoxysilan; Dichlordiisopropoxysilan; Dichlordibutoxysilan; Dichlordiisobutoxysilan; Chlortrimethoxysilan; Chlortriethoxysilan; Chlortripropoxysilan; Chlortriisopropoxysilan; Chlortributoxysilan; Chlortriisobutoxysilan; Dimethylmethoxysilan; Diethylmethoxysilan; Dipropylmethoxysilan; Diisopropylmethoxysilan; Dibutylmethoxysilan; Diisobutylmethoxysilan; Dipentylmethoxysilan; Dicyclopentylmethoxysilan; Dihexylmethoxysilan; Dicyclohexylmethoxysilan; Diphenylmethoxysilan; Dimethylethoxysilan; Diethylethoxysilan; Dipropylethoxysilan; Diisopropylethoxysilan; Dibutylethoxysilan; Diisobutylethoxysilan; Dipentylethoxysilan; Dicyclopentylethoxysilan; Dihexylethoxysilan; Dicyclohexylethoxysilan; Diphenylethoxysilan; Trimethylmethoxysilan; Triethylmethoxysilan; Tripropylmethoxysilan;

Triisopropylmethoxysilan; Tributylmethoxysilan; Triisobutylmethoxysilan; Tripentylmethoxysilan; Tricyclopentylmethoxysilan; Trihexylmethoxysilan; Tricyclohexylmethoxysilan; Triphenylmethoxysilan; Trimethylethoxysilan; Triethylethoxysilan; Tripropylethoxysilan; Triisopropylethoxysilan; Tributylethoxysilan; Triisobutylethoxysilan; Tripentylethoxysilan; Tricyclopentylethoxysilan; Trihexylethoxysilan; Tricyclohexylethoxysilan; Triphenylethoxysilan; Dimethyldimethoxysilan; Diethyldimethoxysilan; Dipropyldimethoxysilan; Diisopropyldimethoxysilan; Dibutyldimethoxysilan; Diisobutyldimethoxysilan; Dipentyldimethoxysilan; Dicyclopentyldimethoxysilan; Dihexyldimethoxysilan; Dicyclohexyldimethoxysilan; Diphenyldimethoxysilan; Dimethyldiethoxysilan; Diethyldiethoxysilan; Dipropyldiethoxysilan; Diisopropyldiethoxysilan; Dibutyldiethoxysilan; Diisobutyldiethoxysilan; Dipentyldiethoxysilan; Dicyclopentyldiethoxysilan; Dihexyldiethoxysilan; Dicyclohexyldiethoxysilan; Diphenyldiethoxysilan; Cyclopentylmethyldimethoxysilan; Cyclopentylethyldimethoxysilan; Cyclopentylpropyldimethoxysilan; Cyclopentylmethyldiethoxysilan; Cyclopentylethyldiethoxysilan; Cyclopentylpropyldiethoxysilan; Cyclohexylmethyldimethoxysilan; Cyclohexylethyldimethoxysilan; Cyclohexylpropyldimethoxysilan; Cyclohexylmethyldiethoxysilan; Cyclohexylethyldiethoxysilan; Cyclohexylpropyldiethoxysilan; Methyltrimethoxysilan; Ethyltrimethoxysilan; Vinyltrimethoxysilan; Propyltrimethoxysilan; Isopropyltrimethoxysilan; Butyltrimethoxysilan; Isobutyltrimethoxysilan; tert-Butyltrimethoxysilan; Phenyltrimethoxysilan; Norbornantrimethoxysilan; Methyltriethoxysilan; Ethyltriethoxysilan; Vinyltriethoxysilan; Propyltriethoxysilan; Isopropyltriethoxysilan; Butyltriethoxysilan; Isobutyltriethoxysilan; tert-Butyltriethoxysilan; Phenyltriethoxysilan; Norbornantriethoxysilan; 2,3-Dimethyl-2-(trimethoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(triethoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(tripropoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(triisopropoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(trimethoxysilyl)hexan; 2,3-Dimethyl-2-(triethoxysilyl)hexan; 2,3-Dimethyl-2-(tripropoxysilyl)hexan; 2,3-Dimethyl-2-(triisopropoxysilyl)hexan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; Hexamethyldisiloxan; 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan und dergleichen. Bevorzugt zur Verwendung hierin sind Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Tetraethylorthosilicat und Dicyclopentyldimethoxysilan.

[0048] Mischungen oder Kombinationen von zwei oder mehreren der oben erwähnten Modifizierungsmittel können ebenfalls hierin als Modifizierungsmittel zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur verwendet werden.

[0049] Die hierin verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren sind in der Industrie allgemein bekannt. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren in der einfachsten Form bestehen aus einer Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, umfasst. Das Metall der Übergangsmetallkomponente ist ein Metall, das 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. In diesem Format werden die Gruppen mit 1–18 beziffert. Beispiele 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 mittels einer im Fachbereich bekannten Weise hergestellt werden.

[0050] Beliebige oder alle der Komponenten des Ziegler-Natta-Katalysators können auf einen Träger aufgetragen werden. Der Träger kann jedwedes teilchenförmige organische oder anorganische Material sein. Vorzugsweise sollte die Trägerteilchengröße nicht größer als etwa 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 Mikrometern und am meisten bevorzugt von 20 bis 100 Mikrometern aufweisen.

[0051] Beispiele für geeignete anorganische Träger schließen Metalloxide, Metallhydroxide, Metallhalogenide oder andere Metallsalze wie Sulfate, Carbonate, Phosphate, Nitrate und Silicate ein. Beispiele für anorganische Träger, die hierin für die Verwendung 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, z. B. die Chloride, Sulfate, Carbonate, Phosphate oder Silicate von Natrium, Kalium,

Magnesium oder Calcium und Oxide oder Hydroxide von z. B. Magnesium oder Calcium. Ebenfalls geeignet zur Verwendung sind anorganische Oxide wie Silica, Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid, Boroxid, silanisierter Silica, Silicahydrogele, Silicaxerogele, Silicaaerogele und gemischte Oxide wie Talkumsorten, Silica/Chromoxid, Silical-Chromoxid/Titanoxid, Silical-Aluminiumoxid, Silica/Titanoxid, Silica/Magnesiumoxid, Silica/Magnesiumoxid/Titanoxid, Aluminiumphosphatgele, Silicacogele und dergleichen. Die anorganischen Oxide können kleine Menge 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, die aus der aus MgCl_2 , SiO_2 , Al_2O_3 oder Mischungen davon bestehenden Gruppe gewählt ist, als eine Hauptkomponente enthalten, sind bevorzugt.

[0052] Beispiele für geeignete organische Träger schließen Polymere wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Interpolymere von Ethylen und Alpha-Olefinen, Polystyrol, funktionalisiertes Polystyrol, Polyamide und Polyester ein.

[0053] In dem Fall, dass der Katalysator in der Präpolymerform verwendet wird, kann die organometallische Co-Katalysatorverbindung, die zur Bildung des Präpolymeren verwendet wird, jedwede organometallische Verbindung sein, welche 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, Silicium und dergleichen und Mischungen davon. Wenn ein Präpolymer in dem Polymerisationsmedium zur Anwendung kommt, können zusätzlicher organometallischer Co-Katalysator bzw. zusätzliche organometallische Co-Katalysatoren, sofern eingesetzt, die gleichen oder andere sein, als jene bei der Herstellung des Präpolymeren verwendeten. Das Modifizierungsmittel und/oder der halogenierte Kohlenwasserstoff kann dem Präpolymer hinzugesetzt werden.

[0054] Der Katalysator kann herkömmliche Komponenten in Ergänzung zu der Übergangsmetallkomponente und der Co-Katalysatorkomponente enthalten. Zum Beispiel kann jedwede Magnesiumverbindung, halogener Kohlenwasserstoff und dergleichen hinzugesetzt werden.

[0055] Ferner kann dem Katalysator jeder beliebige interne Elektronendonator hinzugefügt werden. Die interne Elektronendonatorverbindung wird vorzugsweise aus der Gruppe gewählt, die aus Carbonsäureestern, Anhydriden, Säurehalogeniden, Ethern, Thioethern, Aldehyden, Ketonen, Iminen, Aminen, Amiden, Nitrilen, Isonitrilen, Cyanaten, Isocyanaten, Thiocyanaten, Isothiocyanaten, Thioestern, Dithioestern, Kohlensäureestern, Hydrocarbylcarbamaten, Hydrocarbylthiocarbamaten, Hydrocarbyldithiocarbamaten, Urethanen, Sulfoxiden, Sulfonen, Sulfonamiden, Organosiliciumverbindungen, enthaltend mindestens ein Sauerstoffatom, und Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimonverbindungen, die an eine organische Gruppe durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom gebunden sind, besteht. Stärker bevorzugt als interne Elektronendonatoren sind Verbindungen, die 1 bis 50 Kohlenstoffatome und 1 bis 30 Heteroatome eines Elements, oder Mischungen davon, gewählt aus den Gruppen 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, enthalten.

[0056] Der Ziegler-Natta-Katalysator kann mittels jedweden im Fachbereich bekannten Verfahrens hergestellt werden. Der Katalysator kann in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen frei fließenden Pulvers sein. Die Menge des verwendeten Ziegler-Natta-Katalysators, ist jene, welche ausreichend ist, um die Herstellung der gewünschten Menge des Polyolefins zu ermöglichen.

[0057] Der in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendete Co-Katalysator kann jedwede organometallische Verbindung, oder Mischung davon, sein, welche die Übergangsmetallverbindung in einem Ziegler-Natta-Katalysator bei der Polymerisation von Olefinen aktivieren kann. 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 Iod, ist;

n im Bereich von 0 bis 2 liegt;

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

R eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 100 Kohlenstoffatome und 0 bis 10 Sauerstoffatome, verbunden mit dem Element der Gruppe 13 durch eine Kohlenstoff- oder Sauerstoffbindung, ist.

[0058] Beispiele für die R-Gruppe, die zur Verwendung hierin geeignet ist, ist C_{1-100} -Alkyl, C_{1-100} -Alkoxy,

C_{2-100} -Alkenyl, C_{4-100} -Dienyl, C_{3-100} -Cycloalkyl, C_{3-100} -Cycloalkoxy, C_{3-100} -Cycloalkenyl, C_{4-100} -Cyclodienyl, C_{6-100} -Aryl, C_{7-100} -Aralkyl, C_{7-100} -Aralkoxy und C_{7-100} -Alkaryl. Ebenfalls beispielhaft für die R-Gruppe sind Kohlenwasserstoffe, welche 1 bis 100 Kohlenstoffatome und 1 bis 10 Sauerstoffatome enthalten.

[0059] Beispiele für die in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Co-Katalysatorverbindungen, 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. Beispiele für Verbindungen, in denen $n = 1$ 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; Diethylaluminiumiodid; 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. Beispiele für Verbindungen, in denen $n = 2$ ist, sind Methylaluminiumdichlorid; Ethylaluminiumdichlorid; n-Propylaluminiumdichlorid; n-Butylaluminiumdichlorid; n-Pentylaluminiumdichlorid; Isoprenylaluminiumdichlorid; n-Hexylaluminiumdichlorid; n-Heptylaluminiumdichlorid; n-Octylaluminiumdichlorid; Isopropylaluminiumdichlorid; Isobutylaluminiumdichlorid; (Cyclohexylmethyl)aluminiumdichlorid und dergleichen. Weitere Beispiele sind Alkylaluminiumsesquialkoxide wie Methylaluminiumsesquimethoxid; Ethylaluminiumsesquiethoxid; n-Butylaluminiumsesqui-n-butoxid und dergleichen. Weitere Beispiele sind Alkylaluminiumsesquihalogenide wie Methylaluminiumsesquichlorid; Ethylaluminiumsesquichlorid; Isobutylaluminiumsesquichlorid; Ethylaluminiumsesquifluorid; Ethylaluminiumsesquibromid; Ethylaluminiumsesquiiodid und dergleichen.

[0060] 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 Diethylaluminiumiodid; und Alkylaluminiumsesquihalogenide wie methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, n-Butylaluminiumsesquichlorid, Isobutylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquifluorid, Ethylaluminiumsesquibromid und Ethylaluminiumsesquiiodid.

[0061] 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.

[0062] Mischungen von Verbindungen der obigen Formel X_nER_{3-n} können ebenfalls hierin als Co-Katalysator zur Anwendung kommen.

[0063] Jedweder halogenierte Kohlenwasserstoff kann bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Sofern erwünscht, kann mehr als ein halogener Kohlenwasserstoff zur Anwendung kommen. Typisch für solche halogenierten Kohlenwasserstoffe sind Monohalogen- und Polyhalogen-substituierte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0064] Bevorzugt zur Verwendung bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Dichloromethan; Dibromomethan; Chloroform; Kohlenstofftetrachlorid; Bromchloromethan; 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-1,2,2-trifluorethylen; 1-Fluor-1,2,2-trichlorethylen; Hexafluorpropen; Hexachlorcyclopentadien und Hexachlorpropen.

[0065] Am meisten bevorzugt zur Verwendung bei 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.

[0066] Die halogenierten Kohlenwasserstoffe können einzeln oder als Mischungen davon verwendet werden.

[0067] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung jedes geeigneten Verfahrens, z. B. Lösung, Aufschlammung und Gasphase, durchgeführt werden. Ein besonders erwünschtes Verfahren zur Herstellung von Polyolefinpolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Gasphasenpolymerisationsverfahren, wobei bevorzugt ein Wirbelbettreaktor verwendet wird. Dieser Reaktortyp und Mittel bzw. Vorrichtungen zum Betrieb des Reaktors sind allgemein bekannt und vollständig in den US-Patent 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 das Polymerisationsmedium entweder mechanisch bewegt wird oder durch den kontinuierlichen Fluss des gasförmigen Monomers oder Verdünnungsmittels aufgewirbelt wird. Der gesamte Inhalt dieser Patente ist hierin durch den Bezug darauf einbezogen.

[0068] Im Allgemeinen kann das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung als ein kontinuierliches Gasphasenverfahren, wie ein Wirbelbettverfahren, ausgeführt werden. Ein Wirbelbettreaktor zur Verwendung bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst üblicherweise eine Reaktionszone und eine so genannte Geschwindigkeitsreduktionszone. Die Reaktionszone umfasst ein Bett aus wachsenden Polymerteilchen, gebildet aus Polymerteilchen und einer kleineren Menge an Katalysatorteilchen, welche durch den kontinuierlichen Fluss des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels aufgewirbelt werden, um Polymerisationswärme durch die Reaktionszone abzuführen. Gegebenenfalls kann etwas der rezirkulierten Gase gekühlt und zur Bildung von Flüssigkeiten komprimiert werden, welche die Wärmeabfuhrkapazität des zirkulierenden Gasstroms erhöhen, wenn er zu der Reaktionszone zurückgeführt wird. Eine geeignete Rate des Gasflusses kann leicht durch ein einfaches Experiment bestimmt werden. Die Wiederauffüllung von gasförmigem Monomer zu dem zirkulierenden Gasstrom entspricht der gleichen Rate wie die Rate, mit der teilchenförmiges Polymerprodukt und damit assoziiertes Monomer von dem Reaktor abgezogen wird, und die Zusammensetzung des durch den Reaktor fließenden Gases wird so eingestellt, dass im Wesentlichen eine gasförmige Steady-State-Zusammensetzung innerhalb der Reaktionszone aufrechterhalten wird. Dass 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 feinem Filter entfernt werden. Das Gas wird durch einen Wärmetauscher geleitet, indem die Polymerisationswärme abgeführt wird, in einem Kompressor komprimiert und dann der Reaktionszone rückgeführt.

[0069] Genauer gesagt reicht die Reaktortemperatur in dem Wirbelbettverfahren hierin im Bereich von etwa 30°C bis etwa 120°C. Im Allgemeinen wird die Reaktortemperatur bei der höchsten Temperatur, welche möglich ist, angesetzt, wobei die Sintertemperatur des Polymerproduktes innerhalb des Reaktors berücksichtigt wird.

[0070] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist für die Herstellung von Interpolymeren von Ethylen, einschließlich Copolymeren, Terpolymeren und dergleichen, von Ethylen und mindestens einem oder mehreren anderen Olefinen, wobei der Ethylengehalt mindestens etwa 50 Gew.-% der involvierten Gesamtmonomeren beträgt, geeignet. Vorzugsweise sind die Olefine Alpha-Olefine. Die Olefine können z. B. 3 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Beispielhafte Olefine, welche hierin verwendet werden können, sind Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 4-Methylpent-1-en, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen und dergleichen. Ebenfalls hierin einsetzbar sind Polyene wie 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, 4-Vinylcyclohex-1-en, 1,5-Cyclooctadien, 5-Vinyliden-2-norbornen, 5-Vinyl-2-norbornen und in situ in dem Polymerisationsmedium gebildete Olefine. Wenn Olefine in situ in dem Polymerisationsmedium gebildet werden, kann die Bildung von Ethylen/Olefin-Interpolymeren, welche langkettige Verzweigung aufweisen, auftreten.

[0071] Die Polymerisationsreaktion der vorliegenden Erfindung wird in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators durchgeführt, welcher mindestens eine Übergangsmetallverbindung und mindestens eine organometallische Co-Katalysatorverbindung umfasst. In 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 Aufschlammung oder eines trockene-

nen, frei fließenden Pulvers eingeführt werden. Die Katalysatorkomponenten können vorgemischt werden, um einen aktiven Katalysator vor Zugabe zu dem Polymerisationsmedium zu bilden; die Komponenten können gesondert dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden; oder die Komponenten können vorgemischt und dann mit einem oder mehreren Olefinen zur Bildung eines Präpolymeren kontaktiert werden und dann dem Polymerisationsmedium in Präpolymerform hinzugegeben werden. Wenn die Katalysatorkomponenten vor der Einführung in den Reaktor vorgemischt werden, kann jedwede Elektronendonatorverbindung den Katalysator zur Regulierung des Aktivitätslevels des Katalysators hinzugesetzt werden. Ferner können, während die Polymerisationsreaktion in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators, wie oben beschrieben, durchgeführt wird, eine oder mehrere zusätzliche organometallische Co-Katalysatorverbindungen hinzugegeben werden. Die zusätzliche organometallische Co-Katalysatorverbindung kann die gleiche oder eine andere als jene zur Bildung des Ziegler-Natta-Katalysators verwendete sein.

[0072] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird der Co-Katalysator bzw. die Co-Katalysatoren dem Polymerisationsmedium in einer ausreichenden Menge hinzugefügt, um die Herstellung des gewünschten Ethylen/Olefin-Interpolymeren zu bewirken. Es ist bevorzugt, den bzw. die Co-Katalysatoren in einem Molverhältnis von Co-Katalysator(en) zur Metallkomponente(n) des Olefinpolymerisationskatalysators im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 1 000 : 1 zu verwenden. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt das Molverhältnis von Co-Katalysator(en) zur Metallkomponente(n) im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 100 : 1.

[0073] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird das Modifizierungsmittel, welche zur Senkung der Schmelzpeaktemperatur des Ethylen/Olefin-Interpolymeren verwendet wird, in einer beliebigen Weise hinzugesetzt. Zum Beispiel kann das Modifizierungsmittel dem vorher gebildeten Katalysator, dem Präpolymer während des Präpolymerisationsschrittes, dem vorgebildeten Präpolymer und/oder dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden. Das Modifizierungsmittel kann gegebenenfalls mit dem Co-Katalysator vorgemischt werden. Das Modifizierungsmittel wird in einer beliebigen Menge hinzugesetzt, die ausreicht, um die Schmelzpeaktemperatur des Ethylen/Olefin-Interpolymeren auf ein Grad unter jenen zu senken, welcher sich ergeben würde bei dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Modifizierungsmittels. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Schmelzpeaktemperatur um mindestens 0,5°C gesenkt. Stärker bevorzugt wird die Schmelzpeaktemperatur um mindestens 1,0°C verringert. Am meisten bevorzugt wird die Schmelzpeaktemperatur um mindestens 2,0°C verringert.

[0074] Wenn das Modifizierungsmittel eine Flüssigkeit oder ein Feststoff bei einer Atmosphäre Druck und bei 20°C ist, ist es bevorzugt, das Modifizierungsmittel in einem Molverhältnis von Modifizierungsmittel zur Metallkomponente des Olefinpolymerisationskatalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 einzubringen. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform, wenn das Modifizierungsmittel eine Flüssigkeit oder ein Feststoff ist, liegt das Molverhältnis des Modifizierungsmittels zur Metallkomponente im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 50 : 1. Wenn das Modifizierungsmittel ein Gas bei einer Atmosphäre Druck und bei 20°C ist, ist es bevorzugt, das gasförmige Modifizierungsmittel bei einer Konzentration in dem Polymerisationsmedium im Bereich von etwa 1 ppm, bezogen auf das Volumen, bis etwa 10 000 ppm, bezogen auf das Volumen, einzubringen. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt die Konzentration des gasförmigen Modifizierungsmittels in dem Polymerisationsmedium im Bereich von etwa 1 ppm, bezogen auf das Volumen, bis etwa 1 000 ppm, bezogen auf das Volumen.

[0075] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung kann der halogenierte Kohlenwasserstoff dem Polymerisationsmedium in jeder beliebigen Menge hinzugesetzt werden, die ausreicht, um die Herstellung des gewünschten Polyolefins zu bewirken. Es ist bevorzugt, den halogenierten Kohlenwasserstoff in einem Molverhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zur Metallkomponente des Olefinpolymerisationskatalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 einzubringen. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt das Molverhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zur Metallkomponente im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 10 : 1.

[0076] Jedes herkömmliche Additiv kann den durch die Erfindung erhaltenen Ethylen/Olefin-Interpolymeren hinzugesetzt werden. Beispiele für die Additive schließen Nukleierungsmittel, Wärmestabilisatoren, Antioxidantien vom Phenoltyp, Schwefeltyp und Phosphortyp, Schmiermittel, antistatische Mittel, Dispergiierungsmittel, Kupferschädigungsinhibitoren, Neutralisierungsmittel, Schäumungsmittel, Weichmacher, Antischäumungsmittel, Flammenverzögerungsmittel, Vernetzungsmittel, die Fließfähigkeit verbessernde Mittel wie Peroxide, Ultraviolettlicht-Absorptionsmittel, Lichtstabilisatoren, Verwitterungsstabilisatoren, Schweißfestigkeitsverbesserer, Gleitmittel, Anti-Blocking-Mittel, gegen Nebel- bzw. Schleierbildung wirkende Mittel, Farbstoffe, Pigmente, natürliche Öle, synthetische Öle, Wachse, Füllstoffe und Kautschukbestandteile ein.

[0077] Die Ethylen/Olefin-Interpolymere der vorliegenden Erfindung können zu Folien mittels jeder im Fachbereich bekannten Technik fabriziert werden. Zum Beispiel können Folien mittels der allgemein bekannten Gussfolien-, Blasfolien- und Extrusionsbeschichtungstechniken hergestellt werden.

[0078] Ferner können Ethylen/Olefin-Interpolymere zu anderen Erzeugnisartikeln, wie geformten Artikeln, mittels beliebiger der allgemein bekannten Techniken fabriziert werden.

[0079] 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, soweit 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. Alle Patente, auf die hierin Bezug genommen wurde, sind durch den Bezug darauf in ihrer Gesamtheit einbezogen.

Beispiele

[0080] In den folgenden Beispielen wurden die unten aufgelisteten Testprozeduren bei der Beurteilung der analytischen Eigenschaften der hierin beschriebenen Ethylen/Olefin-Interpolymeren verwendet.

- a) Die Dichte wurde gemäß ASTM D-4883 aus einer gemäß ASTM D1928 hergestellten Tafel bestimmt;
- b) der Schmelzindex (MI), I_2 , wurde gemäß ASTM D-1238, Bedingung E, gemessen bei 190°C, bestimmt und als Dezigramm pro Minute angegeben;
- c) 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 Schmelzindextest verwendet wurde;
- d) Schmelzflussverhältnis (MFR) = I_{21}/I_2 oder Schmelzindex mit hoher Belastung/-Schmelzindex;
- e) restlicher Titangehalt in dem Produkt. Der restliche Titangehalt in dem Produkt wurde mittels Röntgenstrahl-Fluoreszenz-Spektroskopie (XRF) unter Verwendung eines Philips Sequenzial-Röntgenstrahl-Spektrometers Model PW 1480 gemessen. Die Proben des zu beurteilenden Polymers wurden zu kreisförmig geformten Plaques von etwa 43 mm im Durchmesser, sodass sie auf den Probenhalter auf dem Spektrometer passten, und 3 bis 5 mm in der Dicke und mit einer glatten flachen Oberfläche kompressionsgeformt. Die geformten Testprüfstücke wurden dann in die XRF-Einheit gelegt, und die Röntgenstrahlfluoreszenz, die durch das Titan in dem Testprüfstück entsteht, wurde gemessen. Der restliche Titangehalt wurde dann bestimmt, basierend auf einer Eichkurve, die durch Messungen von Polyethylen-eichprüfstücken, die eine bekannte Menge an Titan enthielten, erhalten wurde. Der restliche Titangehalt wurde als Teile pro Million (ppm), bezogen auf die Polymermatrix, angegeben;
- f) 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;
- g) 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 Probenkörbchen gelegt und so genau wie möglich auf 0,1 Milligramm ausgewogen. Das Probenkörbchen, welches das Testprüfstück enthielt, wurde dann in ein 2 Liter großes Extraktionsgefäß, das etwa 1 Liter n-Hexan enthielt, gegeben. Das Körbchen 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 Körbchen über den Lösungsmittelspiegel gehoben, damit dieses zeitweise ablaufen kann. Das Körbchen wurde entfernt, und der Inhalt wurde gespült, indem mehrmals in frisches n-Hexan eingetaucht wurde. Das Körbchen wurde zwischen den Spülungen trocken gelassen. Das überschüssige Lösungsmittel wurde entfernt, indem kurz das Körbchen mit einem Strom von Stickstoff oder trockener Luft beblasen wurde. Das Körbchen wurde in einem 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 Körbchen 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; und
- h) die Schmelzpeaktemperatur (T_m) wurde gemäß ASTM D 3418-97 unter Verwendung eines Differenzial-scanningkalorimeters (DSC) bestimmt. Die in den Tabellen aufgelisteten T_m -Werte sind keine wahren Gleichgewichtsschmelzpunkte, sondern DSC-Peaktemperaturen des Schmelzübergangs, der bei dem zweiten Wärmezyklus aufgezeichnet wurde. In jedem Fall wurde etwa 10 mg Polymerprobe in einen Aluminiumprobenteller gegeben, und der Probendeckel wurde zurechtgebogen. Die Probe wurde dann auf 160°C mit einer Rate von 50°C/Minute erhitzt und bei 160°C 10 Minuten lang gehalten. Die Probe wurde dann auf -30°C mit einer Rate von 10°C/Minute gekühlt, während die Gefrier- oder Kristallisationskurve aufgezeichnet wurde. Nach dem Halten während 2 Minuten bei -30°C wurde der zweite Wärmezyklus initiiert,

und die Probe wurde mit einer Rate von 10 °C/Minute auf eine Endtemperatur von 160°C erhitzt, während die Heizkurve aufgezeichnet wurde. Die Schmelzpeaktemperatur, T_m , wurde aus dem Schmelzübergang bei der Heizkurve des zweiten Heizzyklus erhalten.

In den Beispielen verwendete Olefinpolymerisationskatalysatoren

[0081] Die in den Beispielen 1 bis 6 verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren wurden gemäß Beispiel 1-a der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt. Der Katalysator wurde in der Präpolymerform verwendet und wurde gemäß Beispiel 1-b der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A 1 hergestellt. Ein Präpolymer, das etwa 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan enthielt, wurde auf diese Weise erhalten. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator I bezeichnet.

[0082] Der in den Beispielen 7 und 8 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wurde von der Toho Titanium Company, Limited unter dem Produktnamen THC-C erhalten. Der Katalysator enthielt 2,5 Gewichtsprozent Titan und wurde auf Magnesiumchlorid geträgert. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator II bezeichnet.

[0083] Der in den Beispielen 9-13 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wurde von Grace Davison, Baltimore, Maryland, unter dem Handelsnamen XPO-5021 erhalten. Der Katalysator enthielt 0,44 Gewichtsprozent Titan und wurde auf Silica geträgert. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator III bezeichnet.

Polymerisationsverfahren

[0084] Das hierin in den Beispielen 1–13 verwendete Polymerisationsverfahren wurde in einem Wirbelbettreaktor zur Gasphasenpolymerisation durchgeführt, bestehend aus einem vertikalen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,74 Metern und einer Höhe von 7 Metern und umgeben von einer Geschwindigkeitsreduktionskammer. Der Reaktor war in seinem unteren Teil mit einem Fluidisierungsgitter und mit einer externen Leitung für Rückführgas, welche den oberen Teil der Geschwindigkeitsverringerkammer mit dem unteren Teil des Reaktors an einem Punkt unterhalb des Fluidisierungsgitters verbindet, ausgestattet. Die Rückführleitung ist mit einem Kompressor zur Rückführung von Gas und eine Wärmetransfervorrichtung wie einen Wärmeaustauscher ausgestattet. Insbesondere die Leitung zur Zuführung von Ethylen, einem Olefin wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandteile der gasförmigen Reaktionsmischung, die durch das Wirbelbett geleitet wird, ausmachen, speisen in die Rückführleitung. Oberhalb des Fluidisierungsgitters enthält der Reaktor ein Wirbelbett, das aus einem Polyethylenpulver, welches aus Teilchen mit einem gewichtsmittleren Durchmesser von etwa 0,5 mm bis etwa 1,4 mm besteht, besteht. Die gasförmige Reaktionsmischung, welche Ethylen, Olefincomonomer, Wasserstoff, Stickstoff oder kleinere Mengen an anderen Komponenten enthält, passiert das Wirbelbett unter einem Druck im Bereich von etwa 280 psig bis etwa 300 psig mit einer abnehmenden Fluidisierungsgeschwindigkeit, welche hierin als Fluidisierungsgeschwindigkeit bezeichnet wird, und zwar im Bereich von etwa 1,6 Fuß pro Sekunde bis etwa 2,0 Fuß pro Sekunde.

[0085] In den Beispielen 1–6 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, Katalysator I, wie oben beschrieben in Präpolymerform, satzweise in den Reaktor eingeführt. Dieser Katalysator enthielt Magnesium, Chlor und Titan. Die Präpolymerform enthielt etwa 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan und eine Menge an Tri-n-Octylaluminium (TnOA), sodass das Molverhältnis, TnOA/Ti, im Bereich von 0,9 : 1 bis etwa 1,0 : 1 lag. In den Beispielen 7 und 8 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, Katalysator II, vertrieben von der Toho Titanium Company, Limited, direkt in den Reaktor eingeführt, ohne dass er zu einem Präpolymer gebildet worden war. In den Beispielen 9-13 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, Katalysator III, vertrieben von Grace Davison, direkt in den Reaktor eingeführt, ohne dass er zu einem Präpolymer gebildet worden war. Die Rate der Einführung des Präpolymeren oder des Katalysators in den Reaktor wurde eingestellt für jeden gegebenen Satz an Bedingungen zum Erreichen der gewünschten Produktionsrate. Während der Polymerisation wurde der Co-Katalysator kontinuierlich in die Leitung zum Recycling der gasförmigen Reaktionsmischung an einem Punkt, der stromabwärts der Wärmetransfervorrichtung gelegen war, eingeführt. Die Einspeiserate an Co-Katalysator wird als ein Molverhältnis von Trialkylaluminium zu Titan (Al/Ti) ausgedrückt und ist als Verhältnis der Co-Katalysator-Einspeiserate (in Mol Trialkylaluminium pro Stunde) zum Katalysator oder als Präpolymer-Einspeiserate (in Mol Titan pro Stunde) definiert. Gegebenenfalls wurde eine Lösung von Chloroform (CHCl_3) in n-Hexan bei einer Konzentration von etwa 0,5 Gewichtsprozent kontinuierlich in die Leitung zum Recyclen der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Einspeiserate des halogenierten Kohlenwasserstoffs wird als ein Molverhältnis von CHCl_3 zum Titan (CHCl_3/Ti) ausgedrückt und wird als Verhältnis der CHCl_3 -Einspeiserate (in Mol CHCl_3 pro Stunde) zum Katalysator oder der Präpolymer-Einspeiserate (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

[0086] Das Modifizierungsmittel war Tetrahydrofuran (THF) in Beispiel 2, 8 und 10. Das Modifizierungsmittel war N_2O

in den Beispielen 4 und 5. Eine Kombination von THF und N_2O als Modifizierungsmittel wurde in den Beispielen 3 und 6 angewandt. Das Modifizierungsmittel war Acetonitril (MeCN) in Beispiel 11. Das Modifizierungsmittel war Pyridin (Py) in Beispiel 12. Eine Kombination von Acetonitril und Pyridin wurde in Beispiel 13 verwendet.

[0087] Wenn ein flüssiges Modifizierungsmittel angewandt wurde (z. B. THF, MeCN und Py) wurde das flüssige Modifizierungsmittel kontinuierlich in die Leitung zum Recyclen der gasförmigen Reaktionsmischung als eine Lösung in entweder n-Hexan oder 1-Hexen bei einer Konzentration von etwa 1 Gewichtsprozent eingeführt. Die Einspeiserate an Modifizierungsmittel (Mod) wird als Molverhältnis von Modifizierungsmittel zu Titan (Mod/Ti) ausgedrückt und ist als Verhältnis der Modifizierungsmittel-Einspeiserate (in Mol Modifizierungsmittel pro Stunde) zum Katalysator oder zu der Präpolymer-Einspeiserate (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

[0088] Wenn gasförmiges Modifizierungsmittel zur Anwendung kam (z. B. O_2 , N_2O , CO oder CO_2), wurde das gasförmige Modifizierungsmittel kontinuierlich in die Leitung zum Recyclen der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Konzentration an gasförmigem Modifizierungsmittel (z. B. N_2O) in dem Gasphasen-Polymerisationsmedium wird in Einheiten von Teilen pro Million (ppm), bezogen auf das Volumen, ausgedrückt.

BEISPIEL 1 (Vergleichsbeispiel)

[0089] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan (Al/Ti) betrug 3 : 1. Das Molverhältnis von Chloroform ($CHCl_3$) zu Titan ($CHCl_3$ /Ti) betrug 0,03 : 1. Der Betrieb wurde ohne Zugabe eines Modifizierungsmittels durchgeführt. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, das frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 150 lb/h (Pfund pro Stunde) abgezogen. Die Produktivität des Präpolymeren lag bei 375 Pfund Polyethylen pro Pfund Präpolymer.

[0090] Das Ethylen-Interpolymer besaß eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex MI (I_2) von 0,9 dg/min. Die Schmelzflussrate, I_{21}/I_2 , betrug 33, und der in n-Hexan extrahierbare Anteil betrug 2,9 Gew.-%. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) belief sich auf $124,5^\circ\text{C}$.

BEISPIEL 2

[0091] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angeführt, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) betrug 7 : 1. Das Molverhältnis $CHCl_3$ /Ti betrug 0,06 : 1. Das Molverhältnis von Tetrahydrofuran (THF) zu Titan (Mod/Ti) belief sich auf 1 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, das frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 192 lb/h abgezogen. Die Produktivität des Präpolymeren lag bei 231 Pfund Polyethylen pro Pfund Präpolymer.

[0092] Das Ethylen-Interpolymer besaß eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex MI (I_2) von 0,9 dg/min. Das Schmelzflussverhältnis, I_{21}/I_2 , betrug 31, und die in n-Hexan extrahierbaren Stoffe beliefen sich auf 2,0 Gew.-%. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) betrug $123,9^\circ\text{C}$.

BEISPIEL 3

[0093] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angeführt, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) betrug 7 : 1. Das Molverhältnis $CHCl_3$ /Ti belief sich auf 0,06 : 1. Das Molverhältnis THF zu Titan (Mod/Ti) betrug 1 : 1. Die Konzentration an Distickstoffmonoxid (N_2O) in dem Polymerisationsmedium betrug 70 ppm, bezogen auf das Volumen. 1-Hexen wurde als Comonomer eingesetzt. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, welches frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 180 lb/h abgezogen. Die Produktivität des Präpolymeren belief sich auf 79 Pfund Polyethylen pro Pfund Präpolymer.

[0094] Das Ethylen-Interpolymer besaß eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex MI (I_2) von 0,9 dg/min. Das Schmelzflussverhältnis, I_{21}/I_2 , lag bei 28, und die in n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen 1,1 Gew.-%. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) lag bei $122,3^\circ\text{C}$.

BEISPIEL 4

[0095] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angeführt, und die Harzeigenschaften sind

in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) lag bei 7 : 1. Das Molverhältnis CHCl_3/Ti betrug 0,06 : 1. Die Konzentration an N_2O in dem Polymerisationsmedium betrug 130 ppm, bezogen auf das Volumen. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, das frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 211 lb/h abgezogen. Die Produktivität des Präpolymeren betrug 121 Pfund Polyethylen pro Pfund Präpolymer.

[0096] Das Ethylen-Interpolymer besaß eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex MI (I_2) von 0,9 dg/min. Das Schmelzflussverhältnis, I_{21}/I_2 , lag bei 28, und die in n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen 1,6 Gew.-%. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) lag bei $122,7^\circ\text{C}$.

BEISPIEL 5

[0097] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angeführt, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) lag bei 7 : 1.

[0098] Das Molverhältnis CHCl_3/Ti betrug 0,06 : 1. Die Konzentration an N_2O in dem Polymerisationsmedium betrug 210 ppm, bezogen auf das Volumen. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, das frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 194 lb/h abgezogen. Die Produktivität des Präpolymeren betrug 124 Pfund Polyethylen pro Pfund Präpolymer.

[0099] Das Ethylen-Interpolymer besaß eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex MI (I_2) von 0,9 dg/min. Das Schmelzflussverhältnis, I_{21}/I_2 , lag bei 28, und die in n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen 1,1 Gew.-%. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) lag bei $122,2^\circ\text{C}$.

BEISPIEL 6

[0100] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angeführt, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) lag bei 7 : 1. Das Molverhältnis CHCl_3/Ti betrug 0,06 : 1. Das Molverhältnis THF zu Titan (Mod/Ti) betrug 0,3 : 1. Die Konzentration an N_2O in dem Polymerisationsmedium betrug 300 ppm, bezogen auf das Volumen. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, das frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 192 lb/h abgezogen. Die Produktivität des Präpolymeren betrug 83 Pfund Polyethylen pro Pfund Präpolymer.

[0101] Das Ethylen-Interpolymer besaß eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex MI (I_2) von 0,9 dg/min. Das Schmelzflussverhältnis, I_{21}/I_2 , lag bei 27, und die in n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen 0,8 Gew.-%. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) lag bei $120,0^\circ\text{C}$.

Tabelle 1: Reaktorbedingungen für die Beispiele 1 bis 6

	Beispiel					
	1	2	3	4	5	6
Reaktordruck (psig)	290	296	295	294	295	297
Reaktortemperatur (°C)	84	84	84	84	84	86
Fluidisierungsgeschwindigkeit (ft/s)	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8
Dichte der fluidisierten Masse (lb/ft ³)	17,0	17,8	17,1	17,5	16,7	15,2
Reaktorbetthöhe (ft)	9,4	10,2	10,2	10,0	10,4	12,8
Ethylen (Mol-%)	38	32	32	32	32	41
H ₂ /C ₂ (Molverhältnis)	0,178	0,157	0,140	0,113	0,110	0,080
1-Hexen/C ₂ (Molverhältnis)	0,191	0,153	0,138	0,128	0,124	0,115
Co-Katalysator	TMA	TMA	TMA	TMA	TMA	TMA
Al/Ti (Molverhältnis)	3	7	7	7	7	7
CHCl ₃ /Ti	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Modifiziermittel 1	kein	THF	THF	kein	kein	THF
Mod ₁ /Ti (Molverhältnis) ¹	–	1	1	–	–	0,3
Modifiziermittel 2	kein	kein	N ₂ O	N ₂ O	N ₂ O	N ₂ O
N ₂ O (ppm, bezogen auf das Volumen)	–	–	70	130	210	300
Katalysatortyp	I	I	I	I	I	I
Präpolymerrate (lb/h)	0,4	0,83	2,29	1,74	1,56	2,30
Produktionsrate (lb/h)	150	192	180	211	194	192
Produktivität (Massenverhältnis)	375	231	79	121	124	83
Raum-Zeit-Ausbeute (lb/h-ft ³)	3,6	4,0	3,8	4,6	4,0	3,2
Verbleibendes Titan (ppm)	3,8	5,9	17,5	11,3	11,0	16,9

¹Modifiziermittel 1 ist als Mod₁ angegeben.

Tabelle 2: Harzeigenschaften für Ethylen/Olefin-Interpolymere, die in den Beispielen 1–6 hergestellt wurden

	Beispiel					
	1	2	3	4	5	6
Dichte (g/cm ³)	0,917	0,917	0,917	0,917	0,917	0,917
Schmelzindex, I ₂ (dg/min)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Schmelzflussverhältnis (I ₂₁ /I ₂)	33	31	28	28	28	27
In n-Hexan extrahierbare Stoffe (Gew.-%)	2,9	2,0	1,1	1,6	1,1	0,8
DSC, T _m (°C) ¹	124,5	123,9	122,3	122,7	122,2	120,0
Fallbolzeneinschlag (g/mil)	200	330	380	400	580	1 750

¹DSC-Schmelzpeaktemperatur, T_m.

[0102] Aus den obigen Daten in den Beispielen 1–6 und den Tabellen 1 und 2 konnten die folgenden Beobachtungen gemacht werden. Die Zugabe eines Modifizierungsmittels zu dem Polymerisationsmedium führte zu der Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymeren mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte und mit einer verringerten Schmelzpeaktemperatur (T_m), wie durch DSC gemessen. Aus den Beispielen 1–6 und den Tabellen 1 und 2 wird weiterhin festgestellt, dass das Ausmaß der Absenkung der DSC-Schmelzpeaktemperatur abhängig ist von dem verwendeten Modifizierungsmittel und/oder Menge an verwendetem Modifizierungsmittel.

BEISPIEL 7 (VERGLEICH)

[0103] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angeführt, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angeführt. Das Molverhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan lag bei 30 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, das frei von Agglomerat war, aus dem Reaktor mit einer Rate von 229 lb/h abgezogen.

[0104] Das Ethylen-Interpolymer besitzt eine Dichte von 0,918 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,9 dg/min. Das Schmelzfließverhältnis, I₂₁/I₂, betrug 30. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) betrug 124,8°C.

BEISPIEL 8

[0105] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angeführt, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 19 : 1. Das Molverhältnis von CHCl₃ zu Titan war 0,06 : 1. Das Molverhältnis von THF zu Titan betrug 2,5 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, welches frei von Agglomerat war, von dem Reaktor mit einer Rate von 201 lb/h abgezogen.

[0106] Das Ethylen-Interpolymer besaß eine Dichte von 0,918 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,8 dg/min. Das Schmelzfließverhältnis, I₂₁/I₂, lag bei 27. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) betrug 124,4°C.

BEISPIEL 9 (VERGLEICH)

[0107] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angeführt, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis von Triethylaluminium (TEAL) zu Titan lag bei 20 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, welches frei von Agglomerat war, von dem Reaktor mit einer Rate von 212 lb/h abgezogen.

[0108] Das Ethylen-Interpolymer besaß eine Dichte von 0,917 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,9 dg/min. Das Schmelzfließverhältnis, I₂₁/I₂, lag bei 27. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) betrug 124,4°C.

BEISPIEL 10

[0109] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angeführt, und die Harzeigenschaften sind

in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis von Triethylaluminium (TEAL) zu Titan lag bei 20 : 1. Das Molverhältnis von CHCl_3 zu Titan betrug 0,06 : 1. Das Molverhältnis von THF zu Titan war 4: 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Interpolymer, das frei von Agglomerat war, von dem Reaktor mit einer Rate von 208 lb/h abgezogen.

[0110] Das Ethylen-Interpolymer besaß eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex MI (I_2) von 0,9 dg/min. Das Schmelzfließverhältnis, I_{21}/I_2 , lag bei 27. Die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) belief sich auf $122,9^\circ\text{C}$.

Tabelle 3: Reaktorbedingungen für die Beispiele 7 bis 10

	Beispiel			
	7	8	9	10
Reaktordruck (psig)	295	294	294	294
Reaktortemperatur ($^\circ\text{C}$)	85	85	86	86
Fluidisierungsgeschwindigkeit (ft/s)	1,8	1,9	1,8	1,8
Dichte der fluidisierten Masse (lb/ft^3)	17,1	18,1	13,9	14,3
Reaktorbetthöhe (ft)	10	10	12	12
Ethylen (Mol-%)	27,7	25,2	40,3	32,3
H_2/C_2 (Molverhältnis)	0,210	0,283	0,276	0,287
1-Hexen/ C_2 (Molverhältnis)	0,175	0,193	0,112	0,110
Co-Katalysator	TMA	TMA	TEAL	TEAL
Al/Ti (Molverhältnis)	30	19	20	20
CHCl_3/Ti	0	0,06	0	0,06
Modifizierungsmittel 1	kein	THF	kein	THF
Mod_1/Ti (Molverhältnis) ¹	–	2,5	–	4
Katalysatortyp	II	II	III	III
Produktionsrate (lb/h)	229	201	212	208
Raum-Zeit-Ausbeute ($\text{lb/h}\cdot\text{ft}^3$)	78,3	72,8	60,8	59,9
Verbleibendes Titan (ppm)	0,8	1,1	0,6	0,4

¹Modifizierungsmittel 1 ist als Mod_1 angegeben.

Tabelle 4: Harzeigenschaften für Ethylen/Olefin-Interpolymere, die in den Beispielen 7–10 hergestellt wurden

	Beispiel			
	7	8	9	10
Dichte (g/cm ³)	0,918	0,918	0,917	0,917
Schmelzindex, I ₂ (dg/min)	0,9	0,9	0,9	0,9
Schmelzflussverhältnis (I ₂₁ /I ₂)	30	27	27	27
DSC, T _m (°C) ¹	124,8	124,4	124,4	122,9
Fallbolzeneinschlag (g/mil)	249	454	1 570	1 075

¹DSC-Schmelzpeaktemperatur, T_m.

[0111] Aus den obigen Daten in den Beispielen 7 und 8 und den Tabellen 3 und 4 wurden die folgenden Beobachtungen gemacht. Die Zugabe eines Modifizierungsmittels zu dem Polymerisationsmedium führte zu der Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymeren, mit einer verringerten Schmelzpeaktemperatur (T_m), wie durch DSC gemessen, bei einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte.

[0112] Aus den obigen Daten in den Beispielen 9–10 und den Tabellen 3 und 4 wurden die folgenden Beobachtungen gemacht. Die Zugabe eines Modifizierungsmittels zu dem Polymerisationsmedium führte zu der Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymeren mit einer verringerten Schmelzpeaktemperatur (T_m), wie durch DSC gemessen, bei einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte.

BEISPIEL 11–13

[0113] Das Verfahren von Beispiel 10 wurde mit der Ausnahme nachvollzogen, dass anstelle von THF das bzw. die Modifizierungsmittel wie folgt verwendet wurden.

Beispiel 11	Acetonitril mit einem Molverhältnis zu Titan von 1 : 1,
Beispiel 12	Pyridin mit einem Molverhältnis zu Titan von 1 : 1,
Beispiel 13	Acetonitril mit einem Molverhältnis zu Titan von 1 : 1 und Pyridin mit einem Molverhältnis zu Titan von 1 : 1.

[0114] In jedem der obigen Beispiele 11–13 wurde ein befriedigendes Ethylen-Interpolymer hergestellt.

BEISPIELE 14–38

[0115] Das Verfahren von Beispiel 2 wurde mit der Ausnahme nachvollzogen, dass anstelle von THF das Modifizierungsmittel, welches verwendet wurde, um die DSC-Schmelzpeaktemperatur des Ethylen/1-Hexen-Interpolymeren zu senken, wie folgt war. Der besondere Elektronendonator wurde in einer Menge verwendet, die ausreicht, um die Schmelzpeaktemperatur des Ethylen/1-Hexen-Interpolymeren zu senken.

Beispiel 14	Diethylether,
Beispiel 15	Dibutylether,
Beispiel 16	Diisopropylether,
Beispiel 17	tert-Butylmethylether,

Beispiel 18	1,2-Dimethoxyethan,
Beispiel 19	Furan,
Beispiel 20	Ethylbenzoat,
Beispiel 21	p-Ethoxyethylbenzoat,
Beispiel 22	2-Butanon,
Beispiel 23	2,4-Dimethyl-3-pentanon,
Beispiel 24	Triisopropylamin,
Beispiel 25	1-Isobutylpiperidin,
Beispiel 26	N,N-Dimethylformamid,
Beispiel 27	N,N-Dimethylacetamid,
Beispiel 28	Benzonitril,
Beispiel 29	Isopropionitril,
Beispiel 30	Trifluoracetaldehyd,
Beispiel 31	Benzaldehyd,
Beispiel 32	Tetrahydrothiophen,
Beispiel 33	2,5-Dimethyltetrahydrothiophen,
Beispiel 34	Isopropylthiobenzoat,
Beispiel 35	Isobutylthiolacetat,
Beispiel 36	Cyclohexylmethyldimethoxysilan,
Beispiel 37	Tetraethylorthosilicat,
Beispiel 38	Dicyclopentylmethoxysilan.

[0116] In jedem der obigen Beispiele 14–38 wird in Bezug auf die DSC-Schmelzpeaktemperatur (T_m) des Ethylen/1-Hexen-Interpolymeren, das einen gegebenen Schmelzindex und eine gegebene Dichte aufweist, erwartet, dass sie als ein Ergebnis der Verwendung des oben stehenden besonderen Modifizierungsmittels in dem Polymerisationsmedium anstelle von THF als Modifizierungsmittel gesenkt ist.

BEISPIELE 39–43

[0117] Das Verfahren von Beispiel 2 wird mit der Ausnahme nachvollzogen, dass anstelle von 1-Hexen die folgenden Comonomere verwendet werden.

Beispiel 39	Propylen,
Beispiel 40	1-Buten,
Beispiel 41	1-Penten,
Beispiel 42	4-Methylpent-1-en,
Beispiel 43	1-Octen.

[0118] In jedem der obigen Beispiele 39–43 wird erwartet, dass die DSC-Schmelzpeaktemperatur des (T_m) des Ethylen-Interpolymeren, welches einen gegebenen Schmelzindex und eine gegebene Dichte aufweist, als ein Ergebnis der Einbringung von THF in das Polymerisationsmedium gesenkt wird.

[0119] Folien können aus den Ethylen/Olefin-Interpolymeren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden.

[0120] Artikel, wie geformte Gegenstände, können ebenfalls aus den Ethylen/Olefin-Interpolymeren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden.

[0121] Es versteht sich deutlich, dass die Formen der hierin beschriebenen Erfindung nur veranschaulichende sind und nicht dazu gedacht sind, den Umfang der Erfindung zu beschränken. Die vorliegende Erfindung schließt alle Modifikationen ein, die in den Umfang der folgenden Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Polymerisieren von Ethylen und mindestens einem oder mehreren anderen Olefinen zur Herstellung eines Ethylen/Olefin-Interpolymeren mit, bei einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte, einer verringerten Schmelzpeaktemperatur (T_m), umfassend das Kontaktieren in einem Polymerisationsmedium von Ethylen und mindestens einem oder mehreren anderen Olefinen, mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, umfassend eine Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, umfasst, und mindestens einem Modifizierungsmittel, umfassend mindestens ein aus der Gruppe 15 und der Gruppe 16 des Periodensystems der Ele-

mente gewähltes Atom, und zwar in einer Menge, die ausreicht, um die Schmelzpeaktemperatur (T_m) des Ethen/Olefin-Interpolymeren auf ein Niveau zu verringern, das niedriger ist, als jenes, das sich bei dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Modifiziermittels ergeben würde.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Metall des mindestens einen Übergangsmetalls aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert, gewählt ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei das Metall aus der Gruppe gewählt wird, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium, Eisen, Chrom, Nickel und Mischungen davon besteht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei das Metall aus der Gruppe gewählt wird, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Mischungen davon besteht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die mindestens eine Co-Katalysatorverbindung eine organometallische Verbindung mit der Formel



oder Mischungen davon ist,
worin

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

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

R eine Kohlenwasserstoffgruppe, die 1 bis 100 Kohlenstoffatome und 0 bis 10 Sauerstoffatome, die an das Element der Gruppe 13 durch eine Kohlenstoff- oder Sauerstoffbindung gebunden sind, ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die organometallische Co-Katalysatorverbindung aus der Gruppe gewählt ist, welche aus Trialkylaluminiumverbindungen, Dialkylaluminiumhalogeniden und Alkylaluminiumsesquihalogeniden besteht.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das Trialkylaluminium aus der Gruppe gewählt ist, die aus Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Triisohexylaluminium, Tri-2-methylpentylaluminium, Tri-n-octylaluminium besteht, wobei das Dialkylaluminiumhalogenid aus der Gruppe gewählt ist, die aus Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dibutylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid besteht, und das Alkylaluminiumsesquihalogenid aus der Gruppe gewählt ist, die aus Ethylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, n-Butylaluminiumsesquichlorid und Isobutylaluminiumsesquichlorid besteht.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das Trialkylaluminium aus der Gruppe gewählt ist, die aus Trimethylaluminium und Triethylaluminium besteht.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Ziegler-Natta-Katalysator auf einem Träger geträgert ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei der Träger aus der Gruppe gewählt ist, die aus Silica, Aluminiumoxid, Magnesiumchlorid und Mischungen davon besteht.

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

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei der halogenierte Kohlenwasserstoff aus der Gruppe gewählt wird, die aus Dichlormethan, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Chlorfluormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, Fluordichlormethan, Chlortrifluormethan, Fluortrichlormethan und 1,2-Dichlorethan besteht.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der halogenierte Kohlenwasserstoff Chloroform ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das mindestens eine Modifiziermittel aus der Gruppe gewählt ist, die aus Carbonsäureestern, Anhydriden, Säurehalogeniden, Ethern, Thioethern, Aldehyden, Ketonen, Iminen, Aminen, Amiden, Nitrilen, Isonitrilen, Cyanaten, Isocyanaten, Thiocyanaten, Isothiocyanaten, Thioestern, Dithioestern, Kohlensäureestern, Hydrocarbylcarbamaten, Hydrocarbylthiocarbamaten, Hydrocarbyldithiocar-

bamaten, Urethanen, Sulfoxiden, Sulfonen, Sulfonamiden, Organosiliciumverbindungen mit mindestens einem Sauerstoffatom, Verbindungen aus Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon, die an eine organische Gruppe durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom gebunden sind, O_2 , CO, CO_2 , COS, NO, N_2O und NO_2 besteht.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei das mindestens eine Modifiziermittel aus der Gruppe gewählt ist, die aus Kohlensäureestern, Ethern, Aminen, Amiden, Nitrilen, Organosiliciumverbindungen, enthaltend mindestens ein Sauerstoffatom, O_2 , CO, CO_2 und N_2O besteht.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei das mindestens eine Modifiziermittel ein Ether ist, der aus der Gruppe gewählt ist, welche aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 1,3-Dimethoxypropan, 1,2-Dimethoxybutan, 1,3-Dimethoxybutan, 1,4-Dimethoxybutan und Tetrahydropyran besteht.

17. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei das mindestens eine Modifiziermittel ein Amin ist, das aus der Gruppe gewählt wird, die aus Pyridin, 4-Methyl-pyridin, N-Methylmorpholin und N-Methylimidazol besteht.

18. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei das mindestens eine Modifiziermittel eine Organosiliciumverbindung ist, die mindestens ein Sauerstoffatom enthält, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Tetraethylorthosilicat und Dicyclopentylidimethoxysilan.

19. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei das mindestens eine Modifiziermittel ein Nitril ist, das aus der Gruppe gewählt wird, die aus Acetonitril, Trimethylacetonitril, Benzonitril und Isopropionitril besteht.

20. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei das mindestens eine Modifiziermittel ein Amid ist, das aus der Gruppe gewählt wird, die aus N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N,N-Diisopropylformamid besteht.

21. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei das mindestens eine Modifiziermittel aus der Gruppe gewählt ist, die aus O_2 , CO, CO_2 und N_2O besteht.

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, wobei das mindestens eine Modifiziermittel N_2O ist.

23. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das mindestens eine Modifiziermittel eine Flüssigkeit oder ein Feststoff ist und in einem molaren Verhältnis von Modifiziermittel zur Übergangsmetallkomponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 100 : 1 hinzugesetzt wird.

24. Verfahren gemäß Anspruch 23, wobei das Molverhältnis von Modifiziermittel zur Übergangsmetallkomponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 0,1 : 1 bis etwa 50 : 1 liegt.

25. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das mindestens eine Modifiziermittel gasförmig ist und in einer Menge im Bereich von etwa 1 ppm, bezogen auf das Volumen, bis etwa 10 000 ppm, bezogen auf das Volumen, hinzugesetzt wird.

26. Verfahren gemäß Anspruch 25, wobei das mindestens eine Modifiziermittel in einer Menge im Bereich von etwa 1 ppm, bezogen auf das Volumen, bis etwa 1000 ppm, bezogen auf das Volumen, hinzugeben wird.

27. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Polymerisationsmedium eine Gasphase ist.

28. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Polymerisationsmedium eine Aufschlämmungsphase ist.

29. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das mindestens eine andere oder die mehreren anderen Olefine aus der Gruppe gewählt wird/werden, die aus Olefinen mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen besteht.

30. Verfahren gemäß Anspruch 29, wobei das mindestens eine andere oder die mehreren anderen Olefine aus der Gruppe gewählt ist/sind, die aus 1-Octen, 1-Hexen, 4-Methylpent-1-en, 1-Penten, 1-Buten und Propylen besteht.

31. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Ethylen/Olefin-Interpolymer Ethylen in einer Menge von mindestens etwa 50 Gew.-% des Interpolymeren umfasst.

32. Ethylen/Olefin-Interpolymer-Produkt, hergestellt gemäß dem Verfahren des Anspruchs 1.
33. Folie, die aus dem gemäß Anspruch 1 hergestellten Ethylen/Olefin-Interpolymer erzeugt wird.
34. Artikel, der aus dem gemäß Anspruch 1 hergestellten Ethylen/Olefin-Interpolymer erzeugt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen