



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 28 188 T2 2004.04.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 863 924 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 28 188.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/18922**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 940 613.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/019965**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.11.1996**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **05.06.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.09.1998**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **14.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.04.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 210/18**  
**C08F 4/645**

(30) Unionspriorität:

**565329 30.11.1995 US**

(73) Patentinhaber:

**Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**NIETO-PALOMO, Jesus, Lake Jackson, US;**  
**SCHOUTERDEN, J., Patrick, B-9185 Wachtebeke,**  
**BE; MANGOLD, Jean, Debra, Lake Jackson, US;**  
**VAN DER HEIJDEN, P., Lambertus, NL-4535 GL**  
**Terneuzen, NL; GARCIA-MARTI, Miguel, B-8370**  
**Blankenberge, BE; CREE, H., Stephen, CH-1293**  
**Bellevue-Geneva, CH**

(54) Bezeichnung: **MONOOLEFIN-POLYEN-COPOLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG, ZUSAMMENSETZUNGEN DIE DIESE ENTHALTEN UND DARAUS HERGESTELLTE FORMTEILE**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Copolymere eines Monoolefins und eines Polyens mit zwei leicht polymerisierbaren Bindungen, auf ein Verfahren zur Herstellung hiervon, auf diese enthaltende Zusammensetzungen wie auch auf Gegenstände, erhalten durch Unterwerfen solcher Copolymere Schmelzverarbeitungsbedingungen.

[0002] Polymere auf Olefinbasis, insbesondere Ethylenpolymere sind seit vielen Jahren wohlbekannt. Mittels freiradikalischinitiierten Polymerisationsverfahren hergestellte Polymere auf Olefinbasis haben im allgemeinen gute Verarbeitungseigenschaften, jedoch haben sie mechanische Eigenschaften, welche für eine große Anzahl von Anwendungen nicht ausreichend sind. Andererseits haben Polymere, welche durch Übergangsmetall-Koordinationskatalysatoren hergestellt wurden, viele wünschenswerte physikalische Eigenschaften, jedoch haben sie rheologische Eigenschaften, welche ihre Verwendung bei der Schmelzverarbeitung einschränken. Viele Versuche wurden durchgeführt, um die Eigenschaften von Polymeren auf Olefinbasis, die durch Übergangsmetall-Koordinationskatalysatoren unter Verwendung von spezifischen Comonomeren, wie Polyenen, hergestellt wurden, zu modifizieren.

[0003] Das US-Patent 3 291 780 erwähnt Polymere, hergestellt aus Ethylen, einem  $\alpha$ -Olefin und einem nicht-konjugierten Kohlenwasserstoffdien, wie Dicyclopentadien, aliphatischen  $\alpha$ -internen-Dienen, 5-Ikenyl-substituierten-2- norbornenen, 5-Methylen-2-norbornen und 2-Alkyl-2,5- orbornadienen unter Verwendung von Koordinationskatalysatoren, insbesondere des Vanadiumhalogenid-, Oxyhalogenid- oder OR-typs, worin R ein organischer Rest ist, kokatalysiert durch Organoaluminiumverbindungen.

[0004] Das US-Patent 3 819 591 beschreibt durch Schwefel vulkanisierbare, kettengesättigte elastomere  $\alpha$ -Olefincopolymere mit verbessertem Kaltfließen. Diese Copolymere bestehen aus Ethylen, Propylen, einem nicht-konjugierten Diolefin, das nur eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, und einem Polyolefin, das zwei polymerisierbare Doppelbindungen enthält. Es ist erwähnt, daß die letztgenannten Polyolefine Kettenverzweigung in das Polymere einführen können. Diese Polymere wurden unter Verwendung einer löslichen Verbindung von Vanadium in Verbindung mit einer Organoaluminiumverbindung hergestellt.

[0005] Das US-Patent 3 984 610 bezieht sich auf partiell kristalline thermoplastische Polymere von Ethylen, wahlweise einem  $\alpha$ -Olefin und einem Dien, ausgewählt aus alpha-omega-Dienen mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen, und endomethylenartigen cyclischen Dienen, worin jede der zwei Doppelbindungen leicht polymerisierbar ist. Es wurde angegeben, daß diese Polymere eine höhere Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und eine niedrige restliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsunsättigung besitzen. Es wurde angegeben, daß die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens ( $E_A$ ) eine rheologische Eigenschaft hat, welche dazu dient, eine Anzeige der Veränderung der Schmelzviskosität des Polymeren über einem bestimmten Temperaturbereich zu liefern. Je höher die Änderung ist, um so höher ist die Aktivierungsenergie. Der verwendete Katalysator war bevorzugt eine Verbindung von Vanadium in Verbindung mit einer Organoaluminiumverbindung. Das hier beschriebene Verfahren hat eine relativ niedrige Katalysatoreffizienz.

[0006] Die EP-A-219 166 beschreibt Polymere von Ethylen, wahlweise einem oder mehreren  $\alpha$ -Olefinen und einer oder mehreren polyungesättigten Verbindungen mit wenigstens 7 Kohlenstoffatomen und wenigstens zwei nicht-konjugierten Doppelbindungen. Die polyungesättigte Verbindung wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens nicht signifikant hierdurch beeinflusst wird. Die verwendeten Mengen von polyungesättigten Verbindungen dienen zur Verbesserung der optischen Eigenschaften ohne Beeinträchtigung der anderen Eigenschaften, wie rheologischer Polymereigenschaften, beispielsweise Schmelzfließindexverhältnis und des Viskositätsverhältnisses. Das verwendete Katalysatorsystem war ein Titantetrabutoxid/Sesquiethylaluminiumchlorid/Ethylbutylmagnesium/Isopropylchlorid-system.

[0007] Die EP-A-273 655 beschreibt nicht-vernetzte Polymere von Ethylen, wahlweise einem  $\alpha$ -Olefin und 1,5-Hexadien mit schmaler Molekulargewichtsverteilung und einer schmalen Zusammensetzungsverteilung von Comonomerem. Dem Polymeren fehlen bevorzugt wesentliche Langkettenverzweigung/Intermolekularkupplung, und es hat im wesentlichen die Gesamtmenge des 1,5-Hexadiens in dem Polymeren als eine Cyclopentanstruktur eingebaut. Das verwendete Katalysatorsystem ist ein Metallocenkomplex in Verbindung mit einem Alumoxanokatalysator.

[0008] Die EP-A-667 359 beschreibt Olefincopolymere, umfassend von Olefin abstammende Einheiten und Einheiten, die von einem Diolefin abstammen, welches ein Gewichtschnittsmolekulargewicht von 200 bis 800 000 hat, und bei dem eine Beziehung zwischen dem Gehalt der Einheit, die von dem Diolefin in Mol-% (DOU) und dem Gesamtgehalt der ungesättigten Gruppe in Mol-% (TUS) in einer Molekülkette in dem Bereich von 0,001 bis 200 liegt.

[0009] Die EP-416 815 beschreibt Komplexe mit gespannter Geometrie und Katalysatorsysteme, welche diese als Cokatalysator enthalten. Konjugierte und nicht-konjugierte Diene und Polyene gehören zu der Gruppe von additionspolymerisierbaren Monomeren. Ebenfalls beschreibt sie pseudo-statistische Polymere, welche ein Copolymeres eines Olefins und eines vinylidenaromatischen Monomeren oder eines Olefins und einer gehinderten aliphatischen Vinylidenverbindung umfassen. Divinylbenzol ist als ein geeignetes vinylidenaromati-

sches Monomeres genannt, und Vinylcyclohexene sind als geeignete gehinderte aliphatische Vinylidenverbindung erwähnt.

[0010] Die US-Patente 5 272 236 und 5 278 272 beschreiben im wesentlichen lineare Polymere, welche Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem  $C_{3-20}$ - $\alpha$ -Olefin und/oder  $C_{2-20}$ -acetylenartig ungesättigten Monomeren und/oder  $C_{4-18}$ -Diolefinen sein können. Die im wesentlichen linearen Polymere haben merklich verbesserte Verarbeitungseigenschaften im Vergleich zu traditionellen linearen Polymeren auf Olefinbasis.

[0011] Das US-Patent 5 470 993 und die WO-9500526 beschreiben Ti(II)- und Zr(II)-Komplexe und diese umfassende Additionspolymerisationskatalysatoren. Der Katalysator kann zum Polymerisieren von ethylenartig und/oder acetylenartig ungesättigten Monomeren von 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, entweder alleine oder in Kombination, verwendet werden.

[0012] Trotz der existierenden Produkte und Verfahren besteht ein Wunsch zur Bereitstellung von Polymeren auf Olefinbasis, welche verbesserte Verarbeitbarkeit oder verbesserte Schmelzspannungseigenschaften und bevorzugt eine Kombination von beiden besitzen, und die weiterhin mechanische und optische Eigenschaften haben, welche denjenigen von linearen Polymeren auf Olefinbasis, welche durch Koordinationskatalysatoren hergestellt wurden, vergleichbar sind. Es ist hochoerwünscht, daß solche Polymere auf Olefinbasis sehr geringe Mengen von Katalysatorrückständen enthalten, oder, anders ausgedrückt, daß sie mit hohen katalytischen Aktivitäten oder Produktivitäten hergestellt werden, so daß Katalysatorrückstände nicht entfernt werden müssen, beispielsweise durch Waschen des Polymeren. Weiterhin ist es erwünscht, solche Polymere mit verbesserten Eigenschaften unter Verwendung nur sehr geringer Mengen des relativ kostspieligen Polyens bereitzustellen. Weiterhin wäre es erwünscht, solche verbesserten Polymere über einem breiten Bereich von Dichten und insbesondere mit relativ niedrigeren Dichten, wie in dem Bereich von  $0,85 \text{ g/cm}^3$  bis  $0,930 \text{ g/cm}^3$ , bereitzustellen.

[0013] Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren, das in polymerisierter Form enthält: Ethylen, ein  $\alpha$ -Olefin, welches 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und ein nicht-konjugiertes aliphatisches, geradkettiges  $\alpha$ -omega-Dien, welches von 8 bis 18 Kohlenstoffatome hat und zwei leicht polymerisierbare Doppelbindungen besitzt, wobei die Menge des 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden  $\alpha$ -Olefins bis zu 17 Mol-% beträgt und die Menge des Diens in dem Copolymeren von 0,005 bis 0,7 Mol-% beträgt und das Copolymere weniger als 0,5 endständige Vinylgruppen, von 0,01 bis 0,5 Vinylidengruppen und von 0,01 bis 0,3 trans-Vinylgruppen pro 1000 Kohlenstoffatome in der Hauptkette enthält, die von der Polymerisation von Ethylen,  $\alpha$ -Olefin, welches 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und dem nicht-konjugierten  $\alpha$ -omega-Dien abstammt, durch Copolymerisieren in einem Polymerisationsreaktor Ethylen, das  $\alpha$ -Olefin, welches 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und das Dien in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators, welcher eine Übergangsmetallverbindung, die wenigstens eine  $\pi$ -gebundene anionische Ligandengruppe enthält, umfaßt, worin die Einspeisung zu einem Polymerisationsreaktor das Dien und Ethylen in einem Molverhältnis von 0,00005 bis 0,02 Mol Dien pro Mol Ethylen umfaßt.

[0014] Alle Bezugnahmen hierin auf Elemente oder Metalle, welche zu einer bestimmten Gruppe gehören, beziehen sich auf das Periodensystem der Elemente, veröffentlicht und Copyright von CRC Press, Inc., 1989. Ebenfalls soll sich jede Bezugnahme auf die Gruppe oder die Gruppen auf die Gruppe oder die Gruppen beziehen, wie sie in diesem Periodensystem der Elemente unter Verwendung des IUPAC-Systems für die Bezeichnung der Gruppen angegeben ist.

[0015] Es wurde gefunden, daß die Copolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung überraschend hohe Schmelzspannungseigenschaften und gute Verarbeitungseigenschaften und weiterhin mechanische und optische Eigenschaften besitzen, welche denjenigen von linearen Polymeren oder Copolymeren auf Olefinbasis der gleichen Dichte und der gleichen Schmelzfließrate ohne das Polyen vergleichbar sind.

[0016] Schmelzspannung wird durch einen speziell ausgelegten Riemenscheibenmeßwandler in Verbindung mit einem Schmelzindexprüfer gemessen. Schmelzspannung ist die Belastung, welche das Extrudat oder der Faden ausübt, während er über der Riemenscheibe mit einer Geschwindigkeit von 50 Upm läuft. Der Schmelzindexprüfer wird bei  $190^\circ\text{C}$  betrieben, und das Polymere wird unter einem Gewicht von 2160 g durch eine senkrechte Düse mit einem Durchmesser von 2,1 mm und einem Längen/Durchmesserverhältnis von 3,82 extrudiert. Der geschmolzene Strang kreuzt einen Luftspalt von 45 cm, bis er durch eine Aufnehmerrolle, welche bei 50 Upm läuft, aufgenommen wird. Die Zugkraft oder die Schmelzspannung, welche für dieses Strecken erforderlich ist, wird durch eine Kraftmeßzelle gemessen und in Gramm ausgedrückt. Die Schmelzspannungsmessung ist vergleichbar zu dem "Melt Tension Tester" (Schmelzspannungstester), hergestellt von Toyoseiki, und er ist beschrieben von John Dealy in Rheometers for Molten Plastics, veröffentlicht von Van Nostrand Reinhold Co. (1982) auf S. 250–251.

[0017] Der Dow-Rheologie-Index (DRI) ist ein Verarbeitungsparameter, welcher das rheologische Verhalten der erfindungsgemäßen Copolymere charakterisiert. Der DRI wurde früher beschrieben als Ausdruck für "normalisierte Relaxationszeit als Ergebnis der Langkettenverzweigung" eines Polymeren. (Siehe S. Lai und G. W. Knight ANTEC '93 Proceedings, INSITE™ Technology Polyolefins (ITP) – New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene- $\alpha$ -Olefin Interpolymers, New Orleans, La., Mai 1993. Zuvor wurde gefunden, daß DRI-Werte von 0 für Polymere, welche überhaupt keine meßbare Langkettenverzweigung besitzen (beispiels-

weise Tafmer™ Produkte, erhältlich von Mitsui Petrochemical Industries und Exact™ Produkte, erhältlich von Exxon Chemical Company, wobei Tafmer- und Exact-Polymere Beispiele von linearen Ethylencopolymeren niedriger Dichte sind, in denen das  $\alpha$ -Olefin homogen über den Copolymeren verteilt ist) bis zu etwa 15 reichen. Im allgemeinen liefert DRI für Niederdruck- bis Mitteldruck-Ethylenpolymere (insbesondere mit niedrigen Dichten) verbesserte Beziehungen zu Schmelzelastizität und hoher Scherfließfähigkeit relativ zu Beziehungen derselben mit niedrigen Fließverhältnissen.

[0018] DRI kann aus der Gleichung berechnet werden:

$$\text{DRI} = (3652879 \cdot \tau_0^{1,00649/\eta_0} - 1)/10$$

worin  $\tau_0$  die charakteristische Relaxationszeit des Materials ist und  $\eta_0$  die Null-Scherviskosität des Materials ist. Sowohl  $\tau_0$  als auch  $\eta_0$  sind die "am besten passenden" Werte für die Cross-Gleichung, d. h.

$$\eta/\eta_0 = 1/(1 + (y \cdot \tau_0)^n)$$

worin n der Kraftgesetzindex des Materials ist und  $\eta$  und  $y$  die gemessene Viskosität bzw. Scherrate sind, wobei die am besten passenden Werte durch eine Anpassung an nicht-lineare Gauss-Newton-Methode erhalten werden. Die Nulllinienbestimmung der Werte für Viskosität und Scherrate werden unter Verwendung eines rheometrischen mechanischen Spektrometers (RMS-800) unter dynamischer Schwingungsweise von 0,1 bis 100 Radian/Sekunde bei 190°C und eines Gasextrusionsrheometers (GER) bei Extrusionsdrücken von 1000 psi bis 5000 psi (6,89 bis 34,5 MPa) erhalten, wobei dies Scherspannungen von 0,086 bis 0,43 MPa entspricht, wobei eine Düse mit einem Durchmesser von 0,0754 mm und einem L/D von 20 : 1 bei 190°C verwendet wird. Spezifische Materialbestimmungen können von 140°C bis 190°C je nach Erfordernis zur Anpassung an Schmelzindexvariationen durchgeführt werden.

[0019] Die in die erfindungsgemäßen Copolymere eingebauten Monoolefine sind  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele der  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 18 Kohlenstoffatome schließen ein: Propylen, 1-Buten, 3-Methyl-1-buten, 1-Penten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 4,4-Dimethyl-1-penten, 3-Ethyl-1-penten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen und 1-Eicosen.

[0020] Das  $\alpha$ -Olefin umfaßt Ethylen und ein weiteres  $\alpha$ -Olefin, das von 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält. Mehr bevorzugt umfaßt das  $\alpha$ -Olefin Ethylen und ein weiteres  $\alpha$ -Olefin, das 3 bis 12 Kohlenstoffatome enthält. Besonders bevorzugte weitere  $\alpha$ -Olefine enthalten von 4 bis 8 Kohlenstoffatome, wie 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen.

[0021] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Ausdruck leicht polymerisierbare Doppelbindung in Verbindung mit dem Ausdruck  $\alpha$ -omega-Dien bedeutet eine Doppel-Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung, wobei dies eine endständige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einer gespannten Ringstruktur ist. Bevorzugt sind die zwei leicht polymerisierbaren Bindungen von etwa derselben oder gleichartiger Reaktivität unter den später hier angegebenen Polymerisationsbedingungen.

[0022] Beispiele schließen ein: 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 1,11-Dodecadien, 1,13-Tetradecadien und niederalkyl-substituierte Derivate hiervon.

[0023] Die  $\alpha$ -omega-Diene werden einzeln oder in Kombination bei der Polymerisation mit dem Monoolefin verwendet.

[0024] Das  $\alpha$ -omega-Dien ist ein Polyen, spezifisch ein aliphatisches Dien, das eine olefinische Doppelbindung an beiden Enden besitzt. Bevorzugt ist das Polyen ein aliphatisches  $\alpha$ -omega-Dien, welches von 10 bis 18 Kohlenstoffatome enthält. Copolymere, welche von 1,9-Decadien abstammende Einheiten enthalten, sind hoch bevorzugt. Hoch bevorzugt sind Copolymere, welche Einheiten umfassen, die von Ethylen, von einem  $\alpha$ -Olefin mit von 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, und von 1,9-Decadien abstammen.

[0025] Im allgemeinen haben die Copolymere der vorliegenden Erfindung eine Dichte von 0,85 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt bis zu 0,96 g/cm<sup>3</sup>. Für Copolymere, welche von Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin von wenigstens drei Kohlenstoffatomen abstammende Einheiten enthalten, wird die Dichte des Copolymeren hauptsächlich durch die Menge von in dem Copolymeren eingebauten  $\alpha$ -Olefin bestimmt. Je höher der  $\alpha$ -Olefingehalt ist, um so niedriger ist die Dichte. Die Copolymere haben bevorzugt eine Dichte von 0,85 bis 0,92 g/cm<sup>3</sup>, mehr bevorzugt von 0,85 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup>, am meisten bevorzugt von 0,86 bis 0,89 g/cm<sup>3</sup>. Die Menge von von Ethylen verschiedenem  $\alpha$ -Olefin, welche in den Copolymeren eingebaut ist, reicht im allgemeinen bis zu 17 Mol-% für Copolymere mit einer Dichte von 0,85 g/cm<sup>3</sup>. Für den hoch bevorzugten Dichtebereich von 0,86 bis 0,89 g/cm<sup>3</sup> liegt die Menge von  $\alpha$ -Olefin zwischen 15 und 5 Mol-%. Copolymere in diesem hoch bevorzugten Dichtebereich zeigen neben den Verbesserungen der Schmelzspannung und der Verarbeitbarkeit weiterhin verbesserte Flexibilität, Transparenz und, im allgemeinen, verhalten sie sich als Elastomere.

[0026] Das Polyen in den in dem erfindungsgemäßen Copolymeren eingebaute Mengen hat einen schwa-

chen Einfluß auf die Dichte des Copolymeren in dem Sinn, daß die Dichte schwach erniedrigt wird, typischerweise um Einheiten von 0,001 bis 0,02 g/cm<sup>3</sup>. Der Polyengehalt wird typischerweise nicht zur Einstellung der Dichte verwendet, sondern er wird hauptsächlich zur Einstellung der Produkteigenschaften wie Schmelzspannung und Verarbeitbarkeit benutzt. Es wurde gefunden, daß der Einbau von überraschend geringen Mengen von Polyenen in den erfindungsgemäßen Copolymeren in der Lage ist, die gewünschten Eigenschaften in starkem Maße zu verbessern. Typische Polyengehalte in dem Copolymeren reichen von 0,005 bis 0,7 Mol-%, bevorzugt beträgt der Polyengehalt von 0,02 bis 0,2 Mol-%. Falls der Polyengehalt zu hoch wird, verschlechtern sich die Fallbolzen-Schlagzähigkeit und Reißfestigkeit, und Vernetzung oder Gelbildung können auftreten. Für die hoch bevorzugten Copolymere, welche 1,9-Decadieneinheiten enthalten, beträgt der bevorzugte Polyengehalt von 0,02 bis 0,19 Mol-%, am meisten bevorzugt von 0,02 bis 0,1 Mol-%. Der Polyengehalt kann durch Lösungs-<sup>13</sup>C-NMR für solche Copolymere bestimmt werden, welche keine anderen Monomere enthalten, welche die Bestimmung stören könnten. Solche anderen Monomere sind Monomere, welche anhängende Seitenketten von mehr als 5 Kohlenstoffatomen ergeben, wie 1-Octen, das eine Hexylseitenkette mit 6 Kohlenstoffatomen ergibt. Für Copolymere von Ethylen und Polyen und für Copolymere von Ethylen, einem  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen und einem Polyen kann diese Technik zur Bestimmung des Polyengehaltes angewandt werden. Alternativ und für andere Copolymere kann der Polyengehalt des Copolymeren durch Messung der Mengen oder Konzentration von verwendeten Monomeren (Monoolefin oder Monoolefine und Polyen), die in den Reaktor eingeführt wurden, und die Mengen oder Konzentrationen derselben beim Verlassen des Reaktors bestimmt werden. Aus diesen Werten kann die Zusammensetzung des Copolymeren in einfacher Weise berechnet und damit der Polyengehalt bestimmt werden. Die Mengen oder Konzentrationen der Monomeren können nach irgendeiner geeigneten Arbeitsweise bestimmt werden, beispielsweise durch Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, Fourier-Transformations-nahes-Infrarot-Spektroskopie oder Gaschromatographie.

[0027] Es wurde gefunden, daß alpha-omega-aliphatische-Diene mit niedrigen Kohlenstoffzahlen eine Neigung haben, in das Copolymere als intramolekulare Ringe eingebaut zu werden, d. h. beide Enden des Diens werden in dasselbe Polymerrückgrat umgesetzt. Für die Verbesserungen der Schmelzspannungs- und Verarbeitungseigenschaften tragen solche intramolekularen Ringe nicht signifikant bei, und sie sind daher nicht erwünscht. Beispielsweise wird 1,5-Hexadien für einen größeren Anteil in Form von intramolekularen Ringen eingebaut (EP-A-273 655). Intramolekulare Ringe, beispielsweise solche mit 6 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, wie sie durch Copolymerisation von 1,7-Octadien und Ethylen gebildet werden können, können durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, vorausgesetzt, daß andere Comonomere nicht in solch hohen Mengen vorliegen, daß ihre Signale die Signale der betreffenden Ringe stören oder diese überdecken. Bei den bevorzugten Copolymeren der vorliegenden Erfindung wird nicht mehr als 15% des Polyens in das Copolymere als ein intramolekularer Ring eingebaut, und bevorzugt nicht mehr als 5%.

[0028] Es wurde gefunden, daß unter den hier später beschriebenen Polymerisationsbedingungen mit zunehmender Polyenkohlenstoffzahl Copolymere gebildet werden, welche weniger intramolekulare Ringe enthalten und merklich verbesserte Eigenschaften besitzen. Signifikante Anteile solcher Diene mit höheren Kohlenstoffzahlen werden nicht in Ringform eingebaut, sondern sie werden in zwei verschiedene wachsende Polymerückgrate umgesetzt und bilden so eine Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Polymerrückgraten. Dieser Typ von Bindung kann als Verzweigung vom "H"-Typ bezeichnet werden. Im Fall von beispielsweise 1,7-Octadien oder 1,9-Decadien sind die verbindenden Gruppen zwischen zwei Polymerketten 1,4-Butandiyl und 1,6-Hexandiyl. In Copolymeren von Ethylen, wahlweise einem Monoolefincomonomeren mit nicht mehr als 7 Kohlenstoffatomen und Polyenen kann die Existenz einer solchen Verzweigung vom "H"-Typ durch Lösungs-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Diese Technik, wie in J. L. Koenig, Spectroscopy of Polymers, ACS, Washington, D. C., 1992, beschrieben, kann den Molprozentgehalt von Verzweigungen mit sechs oder mehr Kohlenstoffatomen innerhalb des Copolymeren (C6 + Gehalt) quantifizieren. Die Verzweigungen vom "H"-Typ sind durch diese Technik nicht von Langkettenverzweigungen, die von der Copolymerisation von vinyl-terminierten Polymerketten in andere wachsende Polymerketten herrühren, unterscheidbar. Ein solcher Typ von Langkettenverzweigung ist in den US-Patenten 5 272 236 und 5 278 272 (und der entsprechenden WO-93/08221) beschrieben. Falls die Copolymere sowohl Verzweigung vom H-Typ und Langkettenverzweigung enthalten, liefert die NMR-Technik Information über die Gesamtzahl von Verzweigung, gleichgültig ob Verzweigung vom "H"-Typ oder Langkettenverzweigung.

[0029] Die erfindungsgemäßen Copolymere, welche von Olefin und einem Polyen mit zwei leicht polymerisierbaren Doppelbindungen abstammen, enthalten keine wesentlichen Mengen von Unsättigung. Typischerweise beträgt die Menge von rückständigen endständigen Vinylgruppen weniger als eine endständige Vinylgruppe pro 1000 Kohlenstoffatome in der Hauptkette, bevorzugt weniger als 0,5 endständige Vinylgruppen, bestimmt mittels Infrarotspektroskopie aus der Absorptionsbande bei 909 cm<sup>-1</sup>. Die Menge von Vinylidenunsättigung in den erfindungsgemäßen Copolymeren liegt typischerweise in dem Bereich von 0,01 bis 0,5 Vinylidenen pro 1000 Kohlenstoffatome in der Hauptkette. Die Menge von Transvinylunsättigung in den erfindungsgemäßen Copolymeren liegt typischerweise in dem Bereich von 0,01 bis 0,3 Transvinylen pro 1000 Kohlenstoff-

atome in der Hauptkette. Die Menge von Vinyliden- und Transvinylunsättigungen sind etwa dieselben wie für vergleichbare Copolymere, welche keine Polyene enthalten; die Menge von endständiger Vinylunsättigung ist etwa dieselbe oder schwach höher als diejenige von vergleichbaren Copolymeren, welche keine Polyene enthalten, was zeigt, daß tatsächlich der größte Anteil des in das Copolymere eingebauten Polyens vollständig reagiert hat und daher nicht nennenswerte Mengen von nicht-umgesetzten Doppelbindungen zurückläßt.

[0030] Die Copolymere haben im allgemeinen ein  $I_2$  im Bereich von 0,001 bis 50 g/10 Minuten, bevorzugt von 0,05 bis 15 g/10 Minuten und am meisten bevorzugt von 0,2 bis 5 g/10 Minuten. Insbesondere bei einem Lösungspolymerisationsverfahren können Copolymere mit Schmelzindizes von weniger als 0,05 g/10 Minuten hoch viskose Lösungen ergeben, welche die Herstellungsrate eines solchen Polymeren einschränken und daher weniger erwünscht sind. Ebenfalls sind bei zu hohen Schmelzindizes die Verbesserungen, insbesondere der Schmelzspannung, weniger ausgeprägt, dennoch signifikant höher als für Polymere, welche denselben Schmelzindex besitzen, jedoch kein Polyen enthalten.

[0031] Wo Werte für die Schmelzfließrate in der vorliegenden Anmeldung ohne Angabe der Meßbedingungen aufgeführt sind, ist der Schmelzindex, wie in ASTM D-1238, Bedingung 190°C/2,16 kg (früher bekannt als "Bedingung (E)") definiert, gemeint. Der Ausdruck Schmelzfließrate kann ebenfalls als Schmelzindex bezeichnet werden, und er ist umgekehrt proportional zu dem Molekulargewicht des Polymeren. Je höher daher das Molekulargewicht ist, um so niedriger ist der Schmelzindex, obwohl die Beziehung nicht linear ist.

[0032] Die Copolymere der vorliegenden Erfindung haben im allgemeinen eine Molekulargewichtsverteilung,  $M_w/M_n$ , bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, von 1,8 bis 5. Der Ausdruck Molekulargewichtsverteilung, wie er hier verwendet wird, auch bezeichnet als "Polydispersität", ist das Gewichtsduchschnittsmolekulargewicht,  $M_w$ , dividiert durch das Zahlendurchschnittsmolekulargewicht,  $M_n$ , und wird wie folgt bestimmt.

[0033] Die Proben des Polymeren oder der Zusammensetzung werden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) auf einer Waters 150°C Hochtemperatur-Chromatographieeinheit, ausgerüstet mit drei Kolonnen mit gemischter Porosität (Polymer Laboratories 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> und 10<sup>6</sup>), betrieben bei einer Systemtemperatur von 140°C, analysiert. Das Lösungsmittel ist 1,2,4-Trichlorbenzol, aus welchem 0,3 Gew.-%ige Lösung der Proben für die Injektion hergestellt werden. Die Strömungsrate beträgt 1,0 Milliliter/Minute und die Injektionsgröße ist 200 Mikroliter.

[0034] Die Molekulargewichtsbestimmung wird unter Verwendung von Polystyrolstandards mit schmaler Molekulargewichtsverteilung (von Polymer Laboratories) in Verbindung mit ihren Elutionsvolumina abgeleitet. Die äquivalenten Polymermolekulargewichte werden unter Verwendung von geeigneten Mark-Houwink-Koeffizienten für Polyethylen und Polystyrol bestimmt (wie beschrieben von Williams and Ward in Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6 (621) 1968 zur Ableitung der folgenden Gleichung:

$$M_{\text{Polyethylen}} = a \cdot (M_{\text{Polystyrol}})^b$$

[0035] In dieser Gleichung sind  $a = 0,4316$  und  $b = 1,0$ . Das Gewichtsduchschnittsmolekulargewicht,  $M_w$ , wird in der üblichen Weise entsprechend der folgenden Formel berechnet:

$$M_w = \sum_i w_i \cdot M_i$$

, worin  $w_i$  und  $M_i$  die Gewichtsfraktion bzw. das Molekulargewicht der i-ten Fraktion, welche aus der GPC-Kolonne eluiert, sind. Die hoch bevorzugten Copolymere, welche von Ethylen, von einem  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, und von 1,9-Decadien abstammende Einheiten umfassen, haben bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung,  $M_w/M_n$ , von 2,0 bis 4,0.

[0036] Die erfindungsgemäßen Copolymere sind von linearen Polymeren und Copolymeren auf Olefinbasis des Standes der Technik und von den im wesentlichen linearen Polymeren und Copolymeren auf Olefinbasis des Standes der Technik in dem Sinn verschieden, daß bei etwa demselben Schmelzindex (Schmelzindex  $I_2$ ) und derselben Dichte das Zahlendurchschnittsmolekulargewicht des erfindungsgemäßen Copolymeren niedriger ist als dasjenige der im wesentlichen linearen Polymere und Copolymere auf Olefinbasis, welches wiederum niedriger ist als dasjenige der linearen Polymere und Copolymere auf Olefinbasis des Standes der Technik.

[0037] Für die erfindungsgemäßen Copolymere wie auch für einige im wesentlichen lineare Olefinpolymere des Standes der Technik wurde die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens ( $E_A$ ) entsprechend der in dem US-patent 3 984 610 beschriebenen Arbeitsweise gemessen. Die Werte für die Polymere des Standes der Technik lagen typischerweise zwischen 8 und 12 und für die erfindungsgemäßen Copolymere typischerweise ebenfalls zwischen 8 und 12. Es wurde gefunden, daß  $E_A$  im wesentlichen unabhängig von dem Schmelzindex für sowohl die Polymere des Standes der Technik als auch die erfindungsgemäßen Polymere ist, während ebenfalls gefunden wurde, daß es im wesentlichen unabhängig von dem Polyengehalt der erfindungsgemäßen Copolymere ist. Weiterhin wurde keine Beziehung zwischen den verbesserten Eigenschaften der erfindungs-

gemäßen Copolymere und dem Wert  $E_A$  gefunden.

[0038] Bevorzugt haben die erfindungsgemäßen Copolymere Schmelzspannungseigenschaften, welche die folgende Beziehung erfüllen:

$$MT > 1,7705 - 1,0504 \log(I_2) + 30,00(d - 0,85) - 54,09\{\log(I_2)\} \times (d - 0,85)$$

worin MT,  $I_2$  und d die oben angegebenen Definitionen besitzen.

[0039] Die erfindungsgemäßen Copolymere haben vorteilhafterweise Schmelzspannungseigenschaften, welche wenigstens 35% höher und bevorzugt wenigstens 50% höher als die Schmelzspannung eines vergleichbaren Polymeren mit im wesentlichen derselben Dichte und demselben Schmelzindex, das jedoch kein Polyen enthält, sind. Copolymere, welche  $\alpha$ -omega-Diene von wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, wie 1,9-Decadien, enthalten, können dieselben Schmelzspannungseigenschaften wie solche haben, die beispielsweise alpha-omega-Diene von 8 Kohlenstoffatomen oder weniger, wie beispielsweise 1,7-Octadien enthalten, jedoch bei signifikant niedrigeren Diengehalten. Bei sehr bevorzugten Ausführungsformen nähert sich der MT der erfindungsgemäßen Copolymere demjenigen von freiradikalisch polymerisiertem Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), welches denselben Schmelzindex besitzt, oder verbessert ihn.

[0040] Die erfindungsgemäßen Interpolymere können alternativ durch ihre Beziehung DRI/Schmelzindex charakterisiert werden. Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen bevorzugt DRI-Werte, welche wenigstens 0,5-fach, mehr bevorzugt wenigstens 2-fach und am meisten bevorzugt wenigstens 3-fach höher sind als die DRI-Werte eines vergleichbaren Polymeren von im wesentlichen derselben Dichte und demselben Schmelzindex, das jedoch kein Polyen enthält. Bevorzugt beträgt der DRI der erfindungsgemäßen Copolymere wenigstens 2,5, mehr bevorzugt wenigstens 5,0. Wie im Fall der Schmelzspannungseigenschaften können vergleichbare Verbesserungen des DRI durch Copolymere erreicht werden, welche  $\alpha$ -omega-Diene von wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, wie 1,9-Decadien, enthalten, verglichen mit solchen, welche beispielsweise alpha-omega-Diene von 8 Kohlenstoffatomen oder weniger enthalten, jedoch bei signifikant niedrigeren Diengehalten. Bevorzugt besitzen die erfindungsgemäßen Copolymere verbesserte Schmelzspannung und verbesserte Verarbeitungseigenschaften, oder, anders ausgedrückt, die erfindungsgemäßen Copolymere befriedigen bevorzugt sowohl die oben angegebene Schmelzspannung und DRI-Beziehungen.

[0041] Ein alternatives Merkmal für die Einfachheit, mit der die erfindungsgemäßen Copolymere verarbeitet werden können, ist die Viskosität bei einer Scherrate von  $316 \text{ s}^{-1}$ . Dies wird wie folgt bestimmt. Die Kurve der Scherrate gegenüber der Viskosität für das Polymere wird dadurch erhalten, daß ein Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS-80) unter dynamischer Schwingungsweise von 0,1 bis 100 Radian/Sekunde bei einer Temperatur von  $190^\circ\text{C}$  verwendet wird. Die resultierenden Werte werden unter Anwendung der Kriterien der geringsten Quadrate mit einer polynominalen Gleichung der Formel aufgetragen

$$\log \quad = \quad \sum_{i=0}^{i=3} a_i (\log)^i$$

worin die Viskosität in Pa·s angegeben ist, die Scherrate in  $\text{s}^{-1}$  angegeben ist, und  $a_i$  Koeffizienten sind, welche aus dem Anpassungsverfahren folgen. Die Viskosität bei einer Scherrate von  $316 \text{ s}^{-1}$  ( $\log = 2,5$ ) wird dann aus dieser Gleichung berechnet. Bevorzugt besitzen die Copolymere der vorliegenden Erfindung eine Viskosität bei  $316 \text{ s}^{-1}$  ( $^{316}$ ), welche die folgende Beziehung erfüllt:

$$\log^{316} \leq 2,80 - 0,2861 \times \log(I_2)$$

, und am meisten bevorzugt erfüllt:

$$\log^{316} \leq 2,61 - 0,2298 \times \log(I_2)$$

[0042] Die Copolymere der vorliegenden Erfindung, wenn sie von einem Dien abstammen, das nur zwei ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthält, welche beide leicht polymerisierbare Doppelbindungen sind, enthält keine wesentlichen Mengen von Unsättigung und sie sind im allgemeinen nicht-vulkanisierbar. Es ist ersichtlich, daß die Vorteile der vorliegenden Erfindung ebenfalls gelten und erreicht werden können, wenn es gewünscht wird, ein vulkanisierbares Copolymeres bereitzustellen.

[0043] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ein solches vulkanisierbares Copolymeres dadurch bereitgestellt werden, daß entweder ein weiteres Polyen in das Copolymeres eingeführt wird, wobei dieses weitere Polyen nur eine Doppelbindung besitzt, welche unter den Polymerisationsbedingungen leicht polymerisierbar ist, oder durch Einführung eines Polyens, welches zusätzlich zu dem Vorhandensein von zwei leicht polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen eine zusätzliche Doppelbindung

besitzt, welche nicht leicht polymerisiert. Das resultierende Copolymere enthält rückständige ungesättigte Bindungen, welche für Vernetzungs- oder Vulkanisationszwecke benutzt werden können, beispielsweise durch Verwendung von Vernetzungsmitteln wie Schwefel und phenolische Vernetzungsmittel. Beispiele solcher weiteren Diene, welche nur eine leicht polymerisierbare Bindung enthalten, schließen nicht-konjugierte Diene ein, welche besitzen: a) eine Doppelbindung des Typs, der aus endständiger olefinischer Bindung ausgewählt ist, und eine Doppelbindung in einem gespannten Ringsystem, und b) eine Doppelbindung, ausgewählt aus internen, nicht-endständigen Doppelbindungen und Doppelbindungen in nicht-gespannten Systemen. Beispiele solcher weiteren Diene sind 1,4-Hexadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Vinyliden-2-norbornen, 5-Methylen-2-norbornen und Dicyclopentadien. Beispiele eines Polyens, welches zusätzlich zu dem Vorliegen von zwei leicht polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen eine zusätzliche Doppelbindung, welche nicht leicht polymerisiert, besitzt, sind 1,4,9-Decatrien und 1,4,11-Dodecatrien.

[0044] Die Copolymere der Erfindung sind typischerweise durch eine DSC-Schmelzpeak typischerweise in dem Bereich von 60°C bis 130°C bei Verwendung eines Differentialabtauskalorimeters, standardisiert mit Indium und entionisiertem Wasser, charakterisiert. Die Methode beinhaltet Probengrößen von 5 bis 7 mg, eine "erste Erhitzung" auf 150°C, welche für 4 Minuten aufrechterhalten wird, ein Abkühlen mit 10°C/Minute auf 30°C, welche für 3 Minuten gehalten wird, und ein Wiedererhitzen mit 10°C/Minute auf 150°C für die "zweite Erhitzung". Der/die Schmelzpeak/s wird aus der Kurve des Wärmeflusses der "zweiten Erhitzung" gegen die Temperatur entnommen.

[0045] Unter Verwendung von nicht einheitlichen Polymerisationsbedingungen hergestellte Copolymere, d. h. unter Verwendung von mehr als einer Reaktionszone mit unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen in jeder Zone oder unter Verwendung von zwei unterschiedlichen katalytischen Systemen mit unterschiedlichem Polymerisationsverhalten oder einer Kombination von beiden hergestellt, können mehr als einen DSC-Schmelzpeak besitzen.

[0046] Die Copolymere der vorliegenden Erfindung können nach einem Verfahren hergestellt werden, welches das Copolymerisieren in einem Polymerisationsreaktor von dem Olefin und dem Polyen in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators umfaßt, welcher eine wenigstens eine  $\pi$ -gebundene anionische Liganden-gruppe enthaltende Übergangsmetallverbindung umfaßt, wobei die Einspeisung in einen Polymerisationsreaktor das Polyen und das Olefin in einem Molverhältnis von 0,00005 bis 0,3 Mol Polyen pro Mol Olefin umfaßt. Gewünschtenfalls kann mehr als ein Polyen gleichzeitig eingebaut werden.

[0047] In Abhängigkeit von der gewünschten Dichte des Copolymeren können die relativen Mengen von Olefinen eingestellt werden. Beispielsweise kann die Dichte bequemerweise unter Verwendung eines weiteren Olefins, insbesondere eines weiteren  $\alpha$ -Olefins, eingeregelt werden. Die Menge von solch anderem bei dem Polymerisationsverfahren zu verwendendem Olefin hängt von der Menge des in das Copolymere einzubauenden Olefins und von den relativen Reaktionsfähigkeiten des Ethylens und eines solchen anderen Olefins ab. Diese relativen Reaktivitäten können in einfacher Weise bestimmt werden und hängen von dem verwendeten Katalysatorsystem und den verwendeten Polymerisationsbedingungen ab. Die Menge von in den Polymerisationsreaktor einzuspeisendem  $\alpha$ -Olefin variiert von 0 Mol für eine Dichte von 0,97 g/cm<sup>3</sup> bis 0,3 Mol  $\alpha$ -Olefin pro Mol von Ethylen für eine Dichte von 0,85 g/cm<sup>3</sup>. Die hier beschriebenen Katalysatoren und insbesondere die sogenannten Katalysatoren mit gespannter Geometrie sind in der Lage, hohe Mengen von  $\alpha$ -Olefin in ein Copolymeres einzubauen. Bei Herstellung von Copolymeren auf Ethylenbasis beträgt die Ethylenumwandlung bevorzugt zwischen 50 und 95%, bevorzugt von 65 bis 95% und am meisten bevorzugt von 75 bis 92%. Bei zu niedrigen Umwandlungen ist das Verfahren nicht sehr wirtschaftlich, und bei zu hohen Umwandlungen kann es schwierig sein, das Verfahren zu steuern, da geringe Änderungen in Monomerenkonzentrationen oder -verhältnissen einen großen Einfluß auf das fertige Produkt haben können. Die Umwandlung des zusätzlichen  $\alpha$ -Olefins liegt typischerweise in dem Bereich von 20 bis 60%.

[0048] Die verwendete Polyenmenge ist klein im Vergleich zu der großen Verbesserung der Produkteigenschaften. Die hier beschriebenen Katalysatoren und insbesondere der Katalysator vom Typ mit gespannter Geometrie ist sehr wirksam beim Einbau des Polyens in das Copolymere. Um die gewünschten Verbesserungen der Schmelzspannung oder der Verarbeitungseigenschaften zu liefern, hängt die zu verwendende Polyenmenge unter anderem von der Länge der Kohlenstoffkette in dem Polyen ab. Typischerweise beträgt das Molverhältnis von 1,7-Octadien zu Ethylen in der Einspeisung zu dem Polymerisationsreaktor von 0,001 bis 0,3 Mol 1,7-Octadien pro Mol Ethylen, bevorzugt von 0,001 bis 0,02 und am meisten bevorzugt von 0,003 bis 0,007. Überraschenderweise wurde gefunden, daß Polyene mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, z. B. 1,9-Decadien, sehr viel stärker effektiv hinsichtlich der Eigenschaften des fertigen Polymeren sind als Polyene mit niedrigerer Kohlenstoffanzahl. Typischerweise beträgt das Molverhältnis von 1,9-Decadien zu Ethylen in der Einspeisung zu dem Polymerisationsreaktor von 0,00005 bis 0,03 Mol 1,9-Decadien pro Mol Ethylen, bevorzugt von 0,0001 bis 0,005 und am meisten bevorzugt von 0,0003 bis 0,002. Bei zu hohen Polyenmengen kann Gelbildung auftreten, welche zu weniger erwünschten Eigenschaften führt. Zusätzlich führen bei einem Lösungspolymerisationsverfahren zu hohe Polyenmengen zu erhöhter Viskosität der Polymerlösung, was weniger erwünscht ist.



[0049] Es wurde gefunden, daß nur ein Fünftel der Moläquivalente von 1,9-Decadien erforderlich sind, um dasselbe Ausmaß von Verbesserungen bei Schmelzspannung und Verarbeitungseigenschaften zu erreichen, wie bei 1,7-Octadien für Copolymere auf Ethylenbasis mit einer Dichte bis zu etwa 0,89 g/cm<sup>3</sup>. Für Copolymere auf Ethylenbasis mit einer Dichte höher als etwa 0,89 g/cm<sup>3</sup> ist nur etwa ein Fünfzehntel der Moläquivalente von 1,9-Decadien für dieselben Eigenschaften als mit 1,7-Octadien erforderlich. Weiterhin wurde gefunden, daß weniger nicht-umgesetztes 1,9-Decadien in dem Copolymeren als 1,7-Octadien zurückbleibt.

[0050] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Katalysatorsystem umfaßt eine Übergangsmetallverbindung, welche wenigstens eine  $\pi$ -gebundene anionische Ligandengruppe enthält. Geeignete Übergangsmetallverbindungen schließen Derivat von einem beliebigen Übergangsmetall, einschließlich Lanthaniden, ein, jedoch bevorzugt aus der Gruppe 3 oder 4 der Übergangsmetalle oder der Lanthaniden, welche im formalen Oxidationszustand +2, +3 oder +4 vorliegen, und welche wenigstens eine  $\pi$ -gebundene anionische Ligandengruppe tragen. Bevorzugte Verbindungen schließen Metallkomplexe ein, die von 1 bis 3  $\pi$ -gebundene anionische Ligandengruppen enthalten, wobei diese cyclische oder nicht-cyclische, delokalisierte  $\pi$ -gebundene anionische Ligandengruppen sein können. Beispiele solcher  $\pi$ -gebundenen anionischen Ligandengruppen sind konjugierte oder nicht-konjugierte, cyclische oder nicht-cyclische Dienylgruppen, Allylgruppen und Arengruppen. Unter dem Ausdruck " $\pi$ -gebunden" ist zu verstehen, daß die Ligandengruppe an das Übergangsmetall mittels einer  $\pi$ -Bindung gebunden ist.

[0051] Jedes Atom in der delokalisierten  $\pi$ -gebundenen Gruppe kann unabhängig mit einem Rest substituiert sein, ausgewählt aus halogen-, hydrocarbyl-, halogenhydrocarbyl- und hydrocarbyl-substituierten Metalloiden, worin das Metalloid aus der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist. Zu dem Ausdruck "Hydrocarbyl" gehören C<sub>1-20</sub> geradkettige, verzweigte und cyclische Alkylreste, C<sub>6-20</sub> aromatische Reste, C<sub>7-20</sub> alkyl-substituierte aromatische Reste und C<sub>7-20</sub> aryl-substituierte Alkylreste. Zusätzlich können zwei oder mehrere solcher Reste zusammen ein kondensiertes Ringsystem oder ein hydriertes kondensiertes System bilden. Geeignete hydrocarbyl-substituierte Organometalloidreste schließen mono-, di- und trisubstituierte Organometalloidreste von Elementen der Gruppe 14 ein, worin die der Hydrocarbylgruppen von 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Beispiele solcher geeigneten hydrocarbyl-substituierten Organometalloidreste schließen Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Ethyldimethylsilyl-, Methyl-diethylsilyl-, Triphenylgermyl- und Trimethylgermylgruppen ein.

[0052] Beispiele von geeigneten anionischen delokalisierten  $\pi$ -gebundenen Gruppen schließen ein: Cyclopentadienyl-, Indenyl-, Fluorenyl-, Tetrahydroindenyl-, Tetrahydrofluorenyl-, Octahydrofluorenyl-, Pentadienyl-, Cyclohexadienyl-, Dihydroanthracenyl-, Hexahydroanthracenyl- und Decahydroanthracenylgruppen wie auch C<sub>1-10</sub> hydrocarbyl-substituierte Derivate hiervon. Bevorzugte anionische delokalisierte  $\pi$ -gebundene Gruppen sind Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl-, Tetramethylcyclopentadienyl-, Indenyl-, 2,3-Dimethylindenyl-, Fluorenyl-, 2-Methylindenyl und 2-Methyl-4-phenylindenyl.

[0053] Geeignete Übergangsmetallverbindungen können ein beliebiges Derivat irgendeines Übergangsmetalls, einschließlich Lanthaniden, jedoch bevorzugt der Gruppe 3, 4 oder Lanthanidenübergangsmetalle, sein. Mehr bevorzugt sind Metallkomplexe, welche der Formel entsprechen:

$L[MX_mX'_nX''_p]$  oder ein Dimeres hiervon worin:

L eine anionische delokalisierte  $\pi$ -gebundene Gruppe ist, welche an M gebunden ist, bis zu 50 Nicht-Wasserstoffatome enthält, wobei wahlweise zwei Gruppen L miteinander unter Bildung einer verbrückten Struktur verbunden sein können und weiterhin wahlweise ein L an X gebunden sein kann;

M ein Metall der Gruppe 4 des Periodensystems der Elemente im formalen Oxidationszustand +2, +3 oder +4 ist;

X ein wahlweiser zweiwertiger Substituent mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoffatomen ist, welcher zusammen mit L einen Metallozyklus mit M bildet;

X' eine wahlweise neutrale Lewisbase mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen ist;

X'' bei jedem Vorkommen eine einwertige anionische Einheit mit bis zu 40 Nicht-Wasserstoffatomen ist, wahlweise zwei Gruppen X'' kovalent unter Bildung einer zweiwertigen dianionischen Einheit gebunden sein können, welche beide Wertigkeiten an M gebunden haben, oder ein neutrales konjugiertes oder nicht-konjugiertes Dien bilden, das an M  $\pi$ -gebunden ist (woraufhin sich M im Oxidationszustand +2 befindet), oder wahlweise ein oder mehrere Gruppen X'' oder eine oder mehrere Gruppen X' aneinander gebunden sein können, wodurch sie eine Einheit bilden, welche sowohl kovalent an M gebunden ist als auch hieran koordiniert mittels der Lewisbasen-Funktionalität koordiniert ist;

| = 1 oder 2 oder 3 ist;

m = 0 oder 1 ist;

n = eine Zahl von 0 bis 3 ist;

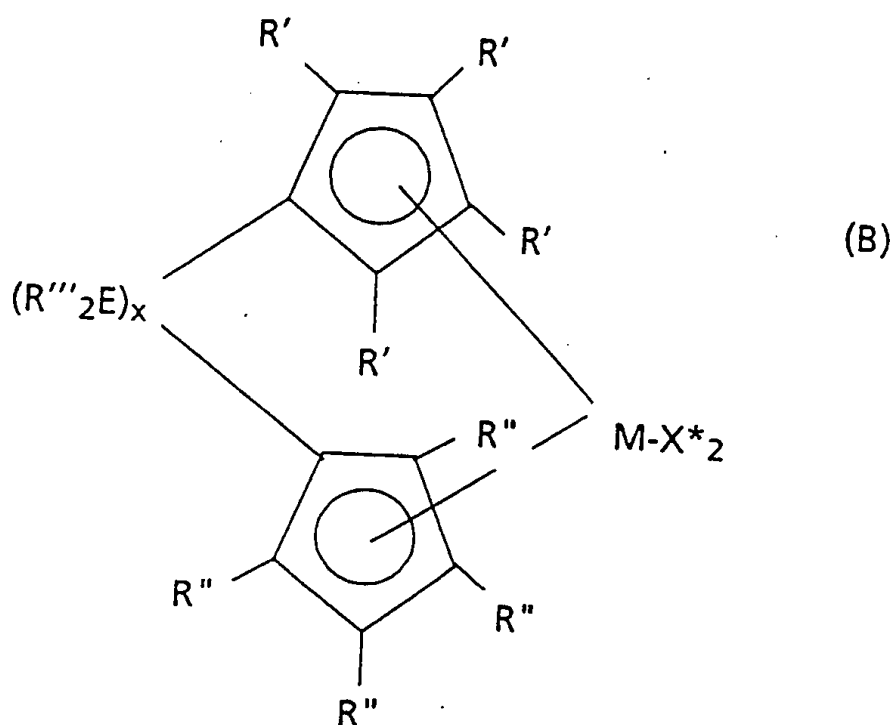
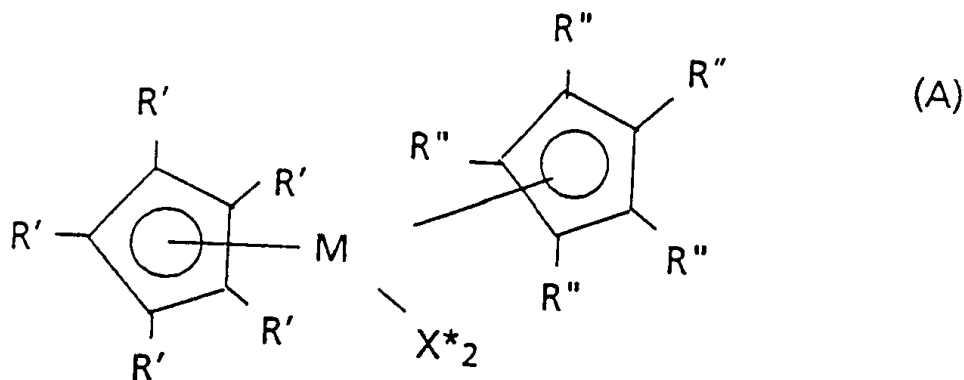
p = eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist; und

die Summe von | + m + p gleich dem formalen Oxidationszustand von M ist.

[0054] Bevorzugte Komplexe schließen solche ein, welche entweder eine oder zwei Gruppen L enthalten. Die letztgenannten Komplexe schließen solche ein, welche eine verbrückende Gruppe einschließen, welche die

zwei Gruppen L miteinander verbinden. Bevorzugte verbrückende Gruppen sind solche, welche der Formel  $(ER^*)_x$  entsprechen, worin E = Silizium oder Kohlenstoff ist,  $R^*$  unabhängig von jedem Vorkommen Wasserstoff oder eine Gruppe, ausgewählt aus Silyl, Hydrocarbyl, Hydrocarbyloxy und Kombinationen hiervon, ist, wobei dieses  $R^*$  bis zu 30 Kohlenstoff- oder Siliziumatome besitzt, und  $x = 1$  bis 8 ist. Bevorzugt ist  $R^*$  unabhängig von jedem Vorkommen Methyl, Benzyl, tert-Butyl, Ethoxy, Propoxy, 2-Butoxy oder Phenyl.

[0055] Beispiele der zuvor genannten bis(L)-enthaltenden Komplexe sind Verbindungen, welche der Formel (A) oder (B) entsprechen:



worin:

M = Titan, Zirkonium oder Hafnium, bevorzugt Zirkonium oder Hafnium, im formalen Oxidationszustand +2 oder +4 ist;

$R'$  und  $R''$  bei jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Hydrocarbyl, Silyl, Germyl, Cyano, Halogen und Kombinationen hiervon, wobei dieses  $R'$  oder  $R''$  bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome besitzt, oder benachbarte Gruppen  $R'$  oder  $R''$  zusammen ein zweiwertiges Derivat bilden (d. h. eine Hydrocarbadiyl-, Siladiyl- oder Germadiylgruppe), wodurch ein kondensiertes Ringsystem gebildet wird;

$X^*$  unabhängig von jedem Vorkommen eine anionische Ligandengruppe mit bis zu 40 Nicht-Wasserstoffatomen ist, oder zwei Gruppen  $X^*$  eine zweiwertige anionische Ligandengruppe mit bis zu 40 Nicht-Wasserstoffatomen bilden, oder zusammen ein konjugiertes Dien mit 4 bis 30 Nicht-Wasserstoffatomen sind, das mit M einen  $\pi$ -Komplex bildet, woraufhin sich M in dem formalen Oxidationszustand +2 befindet; und

$R^*$ , E und x wie zuvor definiert sind.

[0056] Die zuvor genannten Metallkomplexe sind besonders zur Herstellung von Polymeren, welche eine

steroreguläre Molekülstruktur besitzen, geeignet. Bei solcher Fähigkeit wird es bevorzugt, daß der Komplex Cs-Symmetrie besitzt oder eine chirale, stereorigide Struktur besitzt. Beispiele des erstgenannten Typs sind Verbindungen, welche unterschiedliche delokalisierte p-gebundene Systeme, wie eine Cyclopentadienylgruppe und eine Fluorenylgruppe, besitzen. Vergleichbare Systeme, basierend auf Ti(IV) oder Zr(IV) wurden zur Herstellung von syndiotaktischen Olefinpolymeren in Ewen et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 6255–6256 (1980) beschrieben. Beispiele von chiralen Strukturen schließen Bis-indenylkomplexe ein. Vergleichbare Systeme, basierend auf Ti(IV) oder Zr(IV) wurden zur Herstellung von isotaktischen Olefinpolymeren in Wild et al., J. Organomet. Chem., 232, 233–47 (1982) angegeben.

[0057] Beispiele von verbrückten Liganden, welche zwei  $\pi$ -gebundene Gruppen enthalten, sind: (Dimethylsilyl-bis-cyclopentadienyl), (Dimethylsilyl-bis-methylcyclopentadienyl), (Dimethylsilyl-bis-ethylcyclopentadienyl), (Dimethylsilyl-bis-t-butylcyclopentadienyl), (Dimethylsilyl-bis-tetramethylcyclopentadienyl), (Dimethylsilyl-bis-indenyl), (Dimethylsilyl-bis-tetrahydroindenyl), (Dimethylsilyl-bis-fluorenyl), (Dimethylsilyl-bis-tetrahydrofluorenyl), (Dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-phenylindenyl), (Dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl), (Dimethylsilyl-cyclopentadienyl-fluorenyl), (1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disilyl-bis(cyclopentadienyl)), (1,2-Bis(cyclopentadienyl)ethan)) und (Isopropyliden-cyclopentadienylfluorenyl).

[0058] Bevorzugte Gruppen  $X^*$  werden ausgewählt aus: Hydrid-, Hydrocarbyl-, Silyl-, Germyl-, Halogenhydrocarbyl-, Halogensilyl-, Silylhydrocarbyl- und Aminohydrocarbylgruppen, oder zwei Gruppen  $X^*$  zusammen bilden ein zweiwertiges Derivat eines konjugierten Diens oder sie bilden auch zusammen ein neutrales  $\pi$ -gebundenes, konjugiertes Dien. Am meisten bevorzugte Gruppen  $X^*$  sind  $C_{1-20}$ -Hydrocarbylgruppen.

[0059] Geeignete zweiwertige Substituenten  $X^*$  schließen bevorzugt Gruppen, welche bis zu 30 Nicht-Wasserstoffatome enthalten, umfassend wenigstens ein Atom, das Sauerstoff, Schwefel, Bor oder ein Glied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente ist, direkt gebunden an die delokalisierte  $\pi$ -gebundene Gruppe und ein unterschiedliches Atom, ausgewählt aus Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, das kovalent an M gebunden ist, ein.

[0060] Eine weitere Klasse von Metallkomplexen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, entsprechen der Formel:

$L|MX_mX'_nX''_p$  oder ein Dimeres hiervon, worin:

L eine anionische delokalisierte  $\pi$ -gebundene Gruppe ist, welche an M gebunden ist, enthaltend bis zu 50 Nicht-Wasserstoffatome;

M ein Metall der Gruppe 4 des Periodensystems der Elemente im formalen Oxidationszustand +2, +3 oder +4 ist;

X ein zweiwertiger Substituent mit bis zu 50 Nicht-Wasserstoffatomen ist, der zusammen mit L einen Metalloring mit M bildet;

X' ein wahlweiser neutraler Lewisbasenligand mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen ist;

X'' bei jedem Vorkommen eine einwertige anionische Einheit mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen ist, wahlweise zwei Gruppen X'' zusammen einen eine zweiwertige anionische Einheiten, welche beide Wertigkeiten an M gebunden hat, oder ein neutrales konjugiertes  $C_{5-30}$ -Dien bilden, und weiterhin wahlweise X' und X'' aneinander gebunden sein können, wodurch sie eine Einheit bilden, welche sowohl kovalent an M gebunden ist als auch hieran koordiniert ist mittels der Lewisbasen-Funktionalität;

| = 1 oder 2 ist;

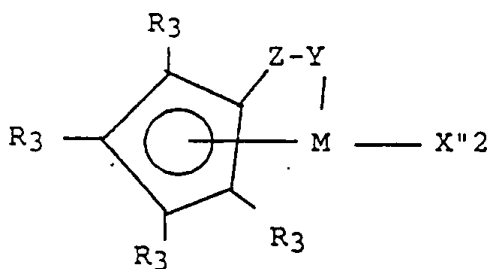
m = 1 ist;

n = eine Zahl von 0 bis 3 ist;

p = eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist; und

die Summe, | + m + p, gleich dem formalen Oxidationszustand von M ist.

[0061] Eine bevorzugte Klasse solcher Koordinationskomplexe von Metallen der Gruppe 4, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, entsprechen der Formel:



worin:

M Titan oder Zirkonium im formalen Oxidationszustand +2 oder +4 ist;

R<sub>3</sub> bei jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus Wasserstoff, Hydrocarbyl, Silyl, Germyl, Cyano, Halogen und Kombinationen hiervon, wobei dieses R<sub>3</sub> bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome hat, oder benachbarte Gruppen R<sub>3</sub> zusammen ein zweiwertiges Derivat (d. h. eine Hydrocarbadiyl-, Siladiyl- oder Germadiylgruppe)

bilden, wodurch ein kondensiertes Ringsystem gebildet wird;

jedes X" eine Halogen-, Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy- oder Silylgruppe ist, wobei diese Gruppe bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome besitzt, oder zwei Gruppen X" zusammen ein konjugiertes C<sub>5-30</sub>-Dien bilden;

Y = -O-, -S-, -NR<sup>\*</sup>-, -PR<sup>\*</sup>- ist; und

Z = SiR<sup>\*</sup><sub>2</sub>, CR<sup>\*</sup><sub>2</sub>, SiR<sup>\*</sup><sub>2</sub>SiR<sup>\*</sup><sub>2</sub>, CR<sup>\*</sup><sub>2</sub>CR<sup>\*</sup><sub>2</sub>, CR<sup>\*</sup>=CR<sup>\*</sup>, CR<sup>\*</sup><sub>2</sub>SiR<sup>\*</sup><sub>2</sub> oder GeR<sup>\*</sup><sub>2</sub> ist,

worin: R<sup>\*</sup> wie zuvor definiert ist.

[0062] Illustrative Komplexe von Metallen der Gruppe 4, welche bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen ein: Cyclopentadienyltitantrimethyl, Cyclopentadienyltitantriethyl, Cyclopentadienyltitantriisopropyl, Cyclopentadienyltitantriphenyl, Cyclopentadienyltitantribenzyl, Cyclopentadienyltitan-2,4-pentadienyl, Cyclopentadienyltitantrimethylmethoxid, Cyclopentadienyltitantrimethylchlorid, Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl, Indenyltitantrimethyl, Indenyltitantriethyl, Indenyltitantripropyl, Indenyltitantriphenyl, Tetrahydroindenyltitantribenzyl, Pentamethylcyclopentadienyltitantriisopropyl, Pentamethylcyclopentadienyltitantribenzyl, Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethylmethoxid, Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethylchlorid, (η<sup>5</sup>-2,4-Dimethyl-1,3-pentadienyl)titantrimethyl, Octahydrofluorenyltitantrimethyl, Tetrahydroindenyltitantrimethyl, Tetrahydrofluorenyltitantrimethyl, (1,1-Dimethyl-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalenyl)titantrimethyl, (1,1,2,3-Tetramethyl-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalenyl)titantrimethyl, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)dimethylsilantitandichlorid, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)dimethylsilantitandimethyl, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyltitantrimethyl, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-indenyl)dimethylsilantitandimethyl, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-dimethylsilantitan(III)-2-(dimethylamino)benzyl, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)dimethylsilantitan-(III)-allyl, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)dimethylsilantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (tert-Butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (tert-Butylamido)(2-methylindenyl)-dimethylsilantitan(IV)-1,3-butadien, (tert-Butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (tert-Butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitan(IV)-1,3-butadien, (tert-Butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitan(II)-1,3-pentadien, (tert-Butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitan(II)-1,3-pentadien, (tert-Butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitan(IV)-dimethyl, (tert-Butylamido)(2-methyl-4-phenylindenyl)dimethylsilantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)dimethylsilantitan(IV)-1,3-butadien, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)dimethylsilantitan(II)-1,4-dibenzyl-1,3-butadien, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-dimethylsilantitan(II)-2,4-hexadien, (tert-Butylamido)(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)dimethylsilantitan(II)-3-methyl-1,3-pentadien, (tert-Butylamido)(2,4-dimethyl-1,3-pentadien-2-yl)dimethylsilantitandimethyl, (tert-Butylamido)(1,1-dimethyl-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalen-4-yl)(dimethylsilantitandimethyl) und (tert-Butylamido)(1,1,2,3-tetramethyl-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalen-4-yl)dimethylsilantitandimethyl.

[0063] Bis(L)-enthaltende Komplexe, einschließlich verbrückten Komplexen, welche zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen ein: Biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl, Biscyclopentadienyltitantriethyl, Biscyclopentadienyltitantriisopropyl, Biscyclopentadienyltitantriphenyl, Biscyclopentadienylzirkoniumdibenzyl, Biscyclopentadienyltitan-2,4-pentadienyl, Biscyclopentadienyltitantrimethylmethoxid, Biscyclopentadienyltitantrimethylchlorid, Bispentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl, Bisindenyltitantrimethyl, Indenylfluorenyltitantriethyl, Bisindenyltitantrimethyl(2-(dimethylamino)-benzyl), Bisindenyltitantrimethyltrimethylsilyl, Bistetrahydroindenyltitantrimethyltrimethylsilyl, Bispentamethylcyclopentadienyltitantriisopropyl, Bispentamethylcyclopentadienyltitantribenzyl, Bispentamethylcyclopentadienyltitantrimethylmethoxid, Bispentamethylcyclopentadienyltitantrimethylchlorid, (Dimethylsilyl-bis-cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, (Dimethylsilyl-bis-pentamethylcyclopentadienyl)titan-2,4-pentadienyl, (Dimethylsilyl-bis-t-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, (Methylen-bis-pentamethylcyclopentadienyl)titan(III)-2-(dimethylamino)benzyl, (Dimethylsilyl-bis-indenyl)zirkoniumdichlorid, (Dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl, (Dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl, (Dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl)zirkonium-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkonium(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Dimethylsilyl-bis-tetrahydroindenyl)zirkonium(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Dimethylsilyl-bis-fluorenyl)zirkoniumdichlorid, (Dimethylsilyl-bis-tetrahydrofluorenyl)zirkoniumdi(trimethylsilyl), (Isopropyliden)(cyclopentadienyl)(fluorenyl)-zirkoniumdibenzyl und (Dimethylsilylpentamethylcyclopentadienylfluorenyl)zirkoniumdimethyl.

[0064] Andere Verbindungen, welche in den Katalysatorsystemen brauchbar sind, insbesondere Verbindungen, welche andere Metalle der Gruppe 4 enthalten, sind dem Fachmann auf dem Gebiet selbstverständlich bekannt.

[0065] Die Komplexe werden durch Kombination mit einem aktivierenden Cokatalysator oder durch Anwendung einer aktivierenden Technik katalytisch aktiv gemacht. Geeignete aktivierende Cokatalysatoren zur Verwendung hierin schließen ein: polymere oder oligomere Alumoxane, insbesondere Methylalumoxan, mit Triisobutylaluminium modifiziertes Methylalumoxan oder Isobutylalumoxan; neutrale Lewissäuren wie mit C<sub>1-30</sub>-Hydrocarbyl substituierte Verbindungen der Gruppe 13, insbesondere Tri(hydrocarbyl)aluminium- oder

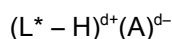
Tri(hydrocarbyl)borverbindungen und halogenierte (einschließlich perhalogenierte) Derivate hiervon, welche 1 bis 10 Kohlenstoffatome in jeder Hydrocarbyl- oder halogenierten Hydrocarbylgruppe enthalten, spezieller perfluorinierte Tri(aryl)borverbindungen und am meisten speziell Tris(pentafluorphenyl)boran; nicht-polymere verträgliche nicht-koordinierende, ionenbildende Verbindungen (einschließlich der Verwendung solcher Verbindungen unter oxidierenden Bedingungen), insbesondere die Verwendung von Ammonium-, Phosphonium-, Oxonium-, Carbonium-, Silylium- oder Sulfoniumsalzen von verträglichen, nicht-koordinierenden Anionen oder Ferroceniumsalze von verträglichen, nicht-koordinierenden Anionen; Massenelektrolyse (mehr im Detail später erläutert) und Kombinationen der zuvor genannten aktivierenden Cokatalysatoren und Techniken. Die zuvor genannten aktivierenden Cokatalysatoren und aktivierenden Techniken wurden zuvor mit Bezug auf unterschiedliche Metallkomplexe in den folgenden Referenzen gelehrt: EP-A-277 003, US-Patent 5 153 157, US-Patent 5 064 802, EP-A-468 651 (Äquivalent zu US-Anmeldung Serial No. 07/547 718), EP-A-520 732 (Äquivalent zu US-Anmeldung Serial No. 07/876 268), EP-A-520 732 (Äquivalent zu US-Anmeldung Serial No. 07/884 966, eingereicht am 1. Mai 1992) und US-Patent 5 470 993.

[0066] Kombinationen von neutralen Lewissäuren, insbesondere die Kombination einer Trialkylaluminiumverbindung mit 1 bis 4 Kohlenstoffen in jeder Alkylgruppe und eine halogenierte Tri(hydrocarbyl)borverbindung mit 1 bis 20 Kohlenstoffen in jeder Hydrocarbylgruppe, insbesondere Tris(Pentafluorphenyl)-boran, weiterhin Kombinationen solcher neutralen Lewissäuremischungen mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan und Kombinationen einer einzelnen neutralen Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran, mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan sind besonders erwünschte aktivierende Cokatalysatoren.

[0067] Geeignete ionenbildende Verbindungen, die als Cokatalysatoren brauchbar sind, umfassen ein Kation, das eine zur Abgabe eines Protons fähige Bronstedsäure ist, und ein verträgliches, nicht-koordinierendes Anion,  $A^-$ . Wie hier verwendet, bedeutet der Ausdruck "nicht-koordinierend" ein Anion oder eine Substanz, welche entweder mit dem das Metall der Gruppe 4 enthaltenden Vorläuferkomplex und dem hiervon abgeleiteten katalytischen Derivat nicht koordiniert oder welche nur schwach mit solchen Komplexen koordiniert ist, wobei es ausreichend labil bleibt, um durch eine neutrale Lewisbase ersetzt zu werden. Ein nicht-koordinierendes Anion bezieht sich spezifisch auf ein Anion, welches, wenn es als ein die Ladung ausgleichendes Anion in einem kationischen Metallkomplex wirkt, einen anionischen Substituenten oder ein Fragment hiervon nicht auf dieses Kation unter Bildung von neutralen Komplexen überträgt. "Verträgliche Anionen" sind Anionen, welche nicht bis zur Neutralität abgebaut werden, wenn sich der anfänglich gebildete Komplex zersetzt, und welche die gewünschte nachfolgende Polymerisation oder andere Anwendungen des Komplexes nicht stören.

[0068] Bevorzugte Anionen sind solche, welche einen einzelnen Koordinationskomplex enthalten, der einen ladungstragenden Metall- oder Metalloidkern umfaßt, wobei das Anion in der Lage ist, die Ladung der aktiven Katalysatorspezies (des Metallkations) auszugleichen, das gebildet werden kann, wenn die zwei Komponenten kombiniert werden. Ebenfalls sollte das Anion ausreichend labil sein, um durch olefinische, diolefinische und acetylenartig ungesättigte Verbindungen oder andere neutrale Lewissäuren, wie Ether oder Nitrile, verdrängt zu werden. Geeignete Metalle schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Aluminium, Gold und Platin. Geeignete Metalloide schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Bor, Phosphor und Silizium. Verbindungen, welche Anionen enthalten, die Koordinationskomplexe umfassen, welche ein einzelnes Metall- oder Metalloidatom enthalten, sind selbstverständlich dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt, und zahlreiche solcher insbesondere ein einzelnes Boratom in dem Anionanteil enthaltende Verbindungen sind kommerziell erhältlich.

[0069] Bevorzugt können solche Cokatalysatoren durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



worin:

$L^*$  eine neutrale Lewisbase ist;

$(L^* - H)$  + eine Bronstedsäure ist;

$A^{d-}$  ein nicht-koordinierendes verträgliches Anion mit einer Ladung von  $d^-$  ist und

$d$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

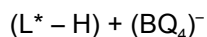
[0070] Mehr spezifisch entspricht  $A^{d-}$  der Formel:  $[M'Q_d]^-$ ; worin:

$M'$  Bor oder Aluminium im formalen Oxidationszustand +3 ist und

$Q$  unabhängig bei jedem Vorkommen ausgewählt ist aus Hydrid-, Dialkylamido-, Halogenid-, Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxid-, halogensubstituierten Hydrocarbyl-, halogensubstituierten Hydrocarbyloxy- und halogensubstituierten Silylhydrocarbylresten (einschließlich perhalogenierten Hydrocarbyl-, perhalogenierten Hydrocarbyloxy- und perhalogenierten Silylhydrocarbylresten), wobei dieses  $Q$  bis zu 20 Kohlenstoffe hat, mit der Maßgabe, daß bei nicht mehr als einem Vorkommen  $Q$  = Halogenid ist. Beispiele von geeigneten Hydrocarbyloxidgruppen  $Q$  sind im US-Patent 5 296 433 beschrieben.

[0071] Bei einer mehr bevorzugten Ausführungsform ist  $d = 1$ , d. h. das Gegenion hat eine einzelne negative

Ladung und ist  $A^-$ . Aktivierende Cokatalysatoren, welche Bor umfassen und welche bei der Herstellung von Katalysatoren dieser Erfindung besonders brauchbar sind, können durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



worin:

$L^*$  wie zuvor definiert ist;

B = Bor in einem formalen Oxidationszustand von 3 ist; und

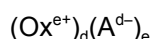
Q eine Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, fluorierte Hydrocarbyl-, fluorierte Hydrocarbyloxy- oder fluorierte Silylhydrocarbylgruppe mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen ist, mit der Maßgabe, daß bei nicht mehr als einem Vorkommen  $Q = \text{Hydrocarbyl}$  ist.

[0072] Am meisten bevorzugt ist Q bei jedem Vorkommen eine fluorierte Arylgruppe, insbesondere eine Pentafluorphenylgruppe.

[0073] Illustrative, jedoch nicht beschränkende Beispiele von Borverbindungen, welche als ein aktivierender Cokatalysator bei der Herstellung der Katalysatoren verwendet werden können, sind: trisubstituierte Ammoniumsalze wie: Trimethylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triethylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tripropylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(sec-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)-borat, N,N-Dimethylanilinium-n-butyltris(pentafluorphenyl)-borat, N,N-Dimethylanilinium-benzyl-tris(pentafluorphenyl)-borat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(4-(t-butyl)dimethylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(4-(triisopropylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-borat, N,N-Dimethylanilinium-pentafluorphenoxytris(pentafluorphenyl)borat, N,N-Diethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethyl-2,4,6-trimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat, Trimethylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat, Triethylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat, Tripropylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat, Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat, Dimethyl(t-butyl)ammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat, N,N-Diethylanilinium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat und N,N-Dimethyl-2,4,6-trimethylanilinium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Dialkylammoniumsalze wie: Di-(i-propyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Dicyclohexylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; trisubstituierte Phosphoniumsalze wie: Triphenylphosphonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(o-tolyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat; disubstituierte Oxoniumsalze wie: Diphenyloxonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Di(o-tolyl)-oxonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Di(2,6-dimethylphenyl)oxonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; disubstituierte Sulfoniumsalze wie: Diphenylsulfonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Di(o-tolyl)sulfonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Bis(2,6-dimethylphenyl)sulfonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat.

[0074] Bevorzugte Kationen  $(L^* - H)^+$  sind N,N-Dimethylanilinium und Tributylammonium.

[0075] Ein anderer geeigneter ionenbildender aktivierender Cokatalysator umfaßt ein Salz eines kationischen Oxidationsmittels und eines nicht koordinierenden verträglichen Anions, wiedergegeben durch die Formel:



worin:

$Ox^{e+}$  ein kationisches Oxidationsmittel mit einer Ladung von  $e+$  ist;

e eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und

$A^{d-}$  und d wie zuvor definiert sind.

[0076] Beispiele von kationischen Oxidationsmitteln schließen ein: Ferrocenium, hydrocarbyl-substituiertes Ferrocenium,  $Ag^+$  oder  $Pb^{+2}$ . Bevorzugte Ausführungsformen von  $A^{d-}$  sind solche Anionen, die zuvor mit Bezug auf die Bronstedsäure enthaltenden aktivierenden Cokatalysatoren definiert wurden, insbesondere Tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

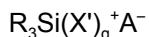
[0077] Ein anderer geeigneter ionenbildender aktivierender Cokatalysator umfaßt eine Verbindung, die ein Salz eines Carbeniumions und eines nicht-koordinierenden verträglichen Anions ist, wiedergegeben durch die Formel:



worin:  $(c)^+$  ein  $C_{1-20}$ -Carbeniumion ist und  $A^-$  wie zuvor definiert ist. Ein bevorzugtes Carbeniumion ist das Trialkylkation, d. h. Triphenylmethylkation.

[0078] Ein weiterer geeigneter ionenbildender aktivierender Cokatalysator umfaßt eine Verbindung, welche ein Salz eines Silyliumions und eines nicht-koordinierenden verträglichen Anions ist, wiedergegeben durch die

Formel:



, worin: R = C<sub>1-10</sub>-Hydrocarbonyl ist und X', q und A<sup>-</sup> wie zuvor definiert sind.

[0079] Bevorzugte aktivierende Cokatalysatoren in Form von Silyliumsalzen sind Trimethylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triethylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und ether-substituierte Addukte hiervon. Silyliumsalze wurden zuvor allgemein beschrieben in J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1993, 383–384, wie auch in Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430–2443. Die Verwendung der oben genannten Silyliumsalze als aktivierende Cokatalysatoren für Additionspolymerisationskatalysatoren ist in der US-Anmeldung Serial No. 08/304 315, eingereicht am 12. September 1994, beschrieben.

[0080] Bestimmte Komplexe von Alkoholen, Mercaptanen, Silanolen und Oximen mit Tris(pentafluorphenyl)boran sind ebenfalls effektive Katalysatoraktivatoren und können bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Solche Cokatalysatoren sind im US-Patent 5 296 433 beschrieben.

[0081] Die Technik der Massenelektrolyse umfaßt die elektrochemische Oxidation des Metallkomplexes unter Elektrolysebedingungen in Anwesenheit eines Trägerelektrolyten, umfassend ein nicht-koordinierendes inertes Anion. Bei der Technik werden Lösungsmittel, Trägerelektrolyte und elektrolytische Potentiale für die Elektrolyse angewandt, so daß die Nebenprodukte der Elektrolyse, welche den Metallkomplex katalytisch inaktiv machen würden, während der Reaktion nicht im wesentlichen gebildet werden. Insbesondere sind geeignete Lösungsmittel Materialien, welche sind: Flüssigkeiten unter den Bedingungen der Elektrolyse (im allgemeinen Temperaturen von 0°C bis 100°C), die zum Auflösen des Trägerelektrolyten in der Lage und inert sind. "Inerte Lösungsmittel" sind solche, welche unter den für die Elektrolyse angewandten Reaktionsbedingungen nicht reduziert oder oxidiert werden. Im allgemeinen ist es im Hinblick auf die gewünschte Elektrolysereaktion möglich, ein Lösungsmittel und einen Trägerelektrolyten auszuwählen, welche durch das für die gewünschte Elektrolyse angelegte elektrische Potential nicht beeinflusst werden. Bevorzugte Lösungsmittel schließen Difluorbenzol (alle Isomere), Dimethoxyethan (DME) und Mischungen hiervon ein.

[0082] Die Elektrolyse kann in einer standardmäßigen Elektrolysezelle durchgeführt werden, welche eine Anode und Kathode enthält (ebenfalls bezeichnet als Arbeitselektrode bzw. Gegenelektrode). Geeignete Konstruktionsmaterialien für die Zelle sind Glas, Kunststoff, Keramikmaterialien und emailliertes Metall. Die Elektroden werden aus inerten leitfähigen Materialien hergestellt, hierunter sind leitfähige Materialien zu verstehen, welche durch das Reaktionsgemisch oder die Reaktionsbedingungen nicht beeinflusst werden. Platin oder Palladium sind bevorzugte inerte leitfähige Materialien. Normalerweise trennt eine ionendurchlässige Membran, wie eine feine Glasfritte die Zelle in getrennte Abteile, das Abteil mit der Arbeitselektrode und das Abteil mit der Gegenelektrode. Die Arbeitselektrode wird in ein Reaktionsmedium eingetaucht, welches den zu aktivierenden Metallkomplex, das Lösungsmittel, den Trägerelektrolyten und beliebige gewünschte andere Materialien zur Moderierung der Elektrolyse oder zur Stabilisierung des resultierenden Komplexes umfaßt. Die Gegenelektrode wird in eine Mischung des Lösungsmittels und des Trägerelektrolyten eingetaucht. Die gewünschte Spannung kann mittels theoretischer Berechnungen oder experimentell durch Durchlaufen der Zelle unter Verwendung einer Referenzelektrode wie einer in den Zellenelektrolyten eingetauchten Silberelektrode bestimmt werden. Der Hintergrund-Zellenstrom, der Stromdurchgang bei Fehlen der gewünschten Elektrolyse, wird ebenfalls bestimmt. Die Elektrolyse ist abgeschlossen, wenn der Strom von dem gewünschten Wert auf den Hintergrundwert abfällt. Auf diese Weise kann die vollständige Umwandlung des anfänglichen Metallkomplexes leicht bestimmt werden.

[0083] Geeignete Trägerelektrolyten sind Salze, welche ein Kation und ein verträgliches nicht-koordinierendes Anion, A<sup>-</sup>, enthalten. Bevorzugte Trägerelektrolyte sind Salze entsprechend der Formel G<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, worin: G<sup>+</sup> ein Kation ist, das gegenüber dem Ausgangskomplex und dem resultierenden Komplex nicht reaktionsfähig ist, und A<sup>-</sup> wie zuvor definiert ist.

[0084] Beispiele von Kationen, G<sup>+</sup>, schließen tetrahydrocarbonylsubstituierte Ammonium- oder Phosphoniumkationen mit bis zu 40 Nicht-Wasserstoffatomen ein. Bevorzugte Kationen sind die Tetra(n-butylammonium)- und Tetraethylammoniumkationen.

[0085] Während der Aktivierung der Komplexe der vorliegenden Erfindung durch Massenelektrolyse tritt das Kation des Trägerelektrolyten zu der Gegenelektrode über und A<sup>-</sup> wandert zu der Arbeitselektrode, um das Anion des resultierenden oxidierten Produktes zu werden. Entweder wird das Lösungsmittel oder das Kation des Trägerelektrolyten an der Gegenelektrode in gleicher molarer Menge zu der Menge des an der Arbeitselektrode gebildeten oxidierten Metallkomplexes reduziert. Bevorzugte Trägerelektrolyte sind Tetrahydrocarbonylammoniumsalze von Tetrakis(perfluoraryl)borat mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in jeder Hydrocarbonyl- oder Perfluorarylgruppe, insbesondere Tetra(n-butylammonium)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

[0086] Eine weitere in neuerer Zeit aufgefundene elektrochemische Arbeitsweise zur Erzeugung von aktivierenden Cokatalysatoren ist die Elektrolyse einer Disilanverbindung in Anwesenheit einer Quelle eines nicht-koordinierenden verträglichen Anions. Diese Technik ist mehr im einzelnen in der zuvor erwähnten US-Anmel-

dung Serial No. 08/304 315, eingereicht am 12. September 1994, beschrieben und beansprucht.

[0087] Die zuvor genannte Arbeitsweise der elektrochemischen Aktivierung und der Aktivierung von Cokatalysatoren kann ebenfalls in Kombination angewandt werden. Eine besonders bevorzugte Kombination ist eine Mischung einer Tri(hydrocarbyl)aluminium- oder Tri(hydrocarbyl)boranverbindung mit 1 bis 4 Kohlenstoffen in jeder Hydrocarbylgruppe mit einem oligomeren oder polymeren Alumoxanverbindung.

[0088] Das angewandte Molverhältnis von Katalysator/Cokatalysator reicht bevorzugt von 1 : 10.000 bis 100 : 1, mehr bevorzugt von 1 : 5000 bis 10 : 1, am meisten bevorzugt von 1 : 1000 bis 1 : 1. Alumoxan, wenn es selbst als ein aktivierender Cokatalysator verwendet wird, wird in einer großen Menge verwendet, im allgemeinen mit wenigstens dem 100-fachen der Menge von Metallkomplex auf Molbasis. Tris(pentafluorphenyl)boran, wenn es als ein aktivierender Cokatalysator verwendet wird, wird in einem Molverhältnis zu dem Metallkomplex von 0,5 : 1 bis 10 : 1, mehr bevorzugt von 1 : 1 bis 6 : 1, am meisten bevorzugt von 1 : 1 bis 5 : 1 verwendet. Die restlichen aktivierenden Cokatalysatoren werden im allgemeinen in annähernd äquimolarer Menge mit dem Metallkomplex verwendet. Ein am meisten bevorzugte aktivierender Cokatalysator umfaßt sowohl eine starke Lewisäure und ein Alumoxan, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran und Methylalumoxan, modifiziertes Methylalumoxan oder Diisobutylalumoxan. Bevorzugte Molverhältnisse von Übergangsmetallkomplex : Tris(pentafluorphenyl)boran : Alumoxan betragen von 1 : 1 : 1 bis 1 : 5 : 20, mehr bevorzugt von 1 : 1 : 1,5 bis 1 : 5 : 15. Die Verwendung von niedrigeren Gehalten von Alumoxan für die Herstellung von Olefinpolymeren mit höheren katalytischen Wirkungsgraden erfordert weniger des kostspieligen Alumoxans und liefert Polymere mit niedrigeren Gehalten an Aluminiumrückständen und damit größerer Klarheit bzw. Transparenz.

[0089] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Cokatalysator in Verbindung mit einer Tri(hydrocarbyl)aluminiumverbindung mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in jeder Hydrocarbylgruppe oder einem oligomeren oder polymeren Alumoxan verwendet werden. Es ist möglich, diese Aluminiumverbindungen wegen ihrer günstigen Fähigkeit zum Abfangen von Verunreinigungen wie Sauerstoff, Wasser und Aldehyden aus dem Polymerisationsgemisch zu verwenden. Bevorzugte Aluminiumverbindungen schließen Trialkylaluminiumverbindungen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylgruppe, insbesondere solche, in denen die Alkylgruppen Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, Pentyl, Neopentyl oder Isopentyl sind, sowie Methylalumoxan, modifiziertes Methylalumoxan (d. h. Methylalumoxan modifiziert durch Reaktion mit Triisobutylaluminium) (MMAO) und Diisobutylalumoxan ein. Das Molverhältnis von Aluminiumverbindung zu Metallkomplex beträgt bevorzugt von 1 : 10.000 bis 1000 : 1, mehr bevorzugt von 1 : 5000 bis 100 : 1, am meisten bevorzugt von 1 : 100 bis 100 : 1.

[0090] Das Katalysatorsystem kann als ein homogener Katalysator durch Zugabe der erforderlichen Komponenten zu einem Lösungsmittel hergestellt werden. Das Katalysatorsystem kann ebenfalls als ein heterogener Katalysator hergestellt und verwendet werden, indem die erforderlichen Komponenten auf einem Katalysatorträgermaterial abgelagert werden. Als Träger können verwendet werden: insbesondere Siliziumdioxid, modifiziertes Siliziumdioxid (Siliziumdioxid, modifiziert durch Kalzinieren, Behandlung mit einer Trialkylaluminiumverbindung mit 1 bis 10 Kohlenstoffen in jeder Alkylgruppe oder Behandlung mit einem Alkylalumoxan), Aluminiumoxid oder ein Polymeres (insbesondere Polytetrafluorethylen oder ein Polyolefin) oder ein anderes geeignetes anorganisches oder organisches Trägermaterial, und wünschenswerterweise wird es verwendet, wenn die Katalysatoren in einem Aufschlammungs- oder Gasphasenpolymerisationsverfahren eingesetzt werden. Der Träger wird bevorzugt in einer Menge verwendet, um ein Gewichtsverhältnis von Katalysator (bezogen auf Metall) zu Träger von 1 : 100.000 bis 1 : 10, mehr bevorzugt von 1 : 50.000 bis 1 : 20 und am meisten bevorzugt von 1 : 10.000 bis 1 : 30, zu liefern. Wenn in heterogener Form oder in Trägerform hergestellt, wird es bevorzugt, Siliziumdioxid als Trägermaterial zu verwenden.

[0091] Im allgemeinen kann die Polymerisation bei Bedingungen durchgeführt werden, welche aus dem Stand der Technik für Polymerisationsreaktionen vom Ziegler-Natta- oder Kaminsky-Sinn-Typ bekannt sind, d. h. Temperaturen von 0°C bis 250°C und Drücken von atmosphärischem Druck bis 2000 Atmosphären (0,1 bis 100 MPa) und darüber. Es können Suspensions-, Lösungs-, Aufschlammungs-, Gasphasen-Verfahrensbedingungen oder andere Verfahrensbedingungen je nach Wunsch verwendet werden. Bevorzugt sind die Lösungs-, Gasphasen- oder Aufschlammungspolymerisationsbedingungen. Am meisten bevorzugt ist das Lösungsverfahren.

[0092] In Abhängigkeit von dem Typ des Polymerisationsverfahrens sind geeignete Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, welche zu verwenden sind, nicht-koordinierende inerte Flüssigkeiten. Bei Lösungspolymerisationsbedingungen wird ein Lösungsmittel für die jeweiligen Komponenten der Reaktion, insbesondere das erzeugte Copolymere, verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel schließen Mineralöle und die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, welche bei Reaktionstemperaturen flüssig sind, ein. Illustrative Beispiele von brauchbaren Lösungsmitteln schließen ein: geradkettige und verzweigt kettige Kohlenwasserstoffe wie Alkane, beispielsweise Isobutan, Butan, Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan und Nonan, wie auch Mischungen von Alkanen einschließlich Kerosin und Isopar E<sup>TM</sup>, erhältlich von Exxon Chemicals Inc.; cyclische und alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Methylcyclohexan, Methylcycloheptan und Mischungen hiervon; sowie aromatische und alkylsubstituierte aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol, Xylole,



Ethylbenzol, Diethylbenzol und perfluorierte Kohlenwasserstoffe wie perfluorierte C<sub>4-10</sub>-Alkane. Geeignete Lösungsmittel schließen ebenfalls flüssige Olefine ein, welche als Monomere oder Comonomere dienen können. Mischungen der zuvor genannten sind ebenfalls geeignet.

[0093] Aufschlammungspolymerisation erfolgt in flüssigen Verdünnungsmitteln und unter Bedingungen, unter denen das Polymerprodukt im wesentlichen in dem Verdünnungsmittel unlöslich ist. Bevorzugt ist das Verdünnungsmittel für Aufschlammungspolymerisation ein Kohlenwasserstoff, bevorzugt ein gesättigter aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff von wenigstens 3, mehr bevorzugt wenigstens 4 Kohlenstoffatomen. In gleicher Weise kann ein  $\alpha$ -Olefinmonomeres oder eine Mischung von verschiedenen  $\alpha$ -Olefinmonomeren insgesamt oder teilweise als das Verdünnungsmittel verwendet werden. Typische Betriebsbedingungen für Aufschlammungspolymerisationen sind von 0°C bis 120°C, mehr bevorzugt von 30°C bis 100°C. Der Druck beträgt typischerweise von unteratmosphärischem Druck bis 50 bar.

[0094] Typische Betriebsbedingungen für Gasphasenpolymerisationen sind von 20°C bis 100°C, mehr bevorzugt von 40°C bis 80°C. Bei Gasphasenverfahren beträgt der Druck typischerweise von unteratmosphärischem Druck bis 100 bar. Bevorzugte Gasphasenpolymerisationsverfahren sind in den US-Patenten 4 588 790, 4 543 399, 5 352 749 und 5 405 922 und der US-Anmeldung Serial No. 122 582, eingereicht am 17. September 1993 (entsprechend der WO 9507942) angegeben.

[0095] Bei den meisten Polymerisationsreaktionen beträgt das verwendete Molverhältnis von Katalysator : polymerisierbaren Verbindungen von  $10^{-12} : 1$  bis  $10^{-1} : 1$ , mehr bevorzugt von  $10^{-9} : 1$  bis  $10^{-5} : 1$ .

[0096] Zu allen Zeiten müssen die einzelnen Inhaltsstoffe wie auch die gewonnenen Katalysatorkomponenten vor Sauerstoff und Feuchtigkeit geschützt werden. Daher müssen die Katalysatorkomponenten und Katalysatoren in einer von Sauerstoff und Feuchtigkeit freien Atmosphäre hergestellt und gewonnen werden. Bevorzugt werden daher die Reaktionen in Anwesenheit eines trockenen inerten Gases wie beispielsweise Stickstoff durchgeführt.

[0097] Vorteilhafterweise wird das Polymerisationsverfahren mit einem Differentialdruck von Ethylen von 10 bis 1000 psi (70 bis 7000 kPa), am meisten bevorzugt von 40 bis 400 psi (30 bis 300 kPa) durchgeführt. Die Polymerisation wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 0°C bis 150°C, bevorzugt von 70°C bis 150°C durchgeführt.

[0098] Die Polymerisation kann als ein ansatzweises oder kontinuierliches Polymerisationsverfahren durchgeführt werden. Ein kontinuierliches Verfahren wird bevorzugt, in diesem Fall werden Katalysator, Olefin, Polylen und, wahlweise, Lösungsmittel kontinuierlich zu der Reaktionszone zugeführt, und Polymerprodukt wird kontinuierlich hieraus entfernt. Bevorzugt werden die Copolymere in einem Lösungsverfahren, am meisten bevorzugt in einem kontinuierlichen Lösungsverfahren hergestellt.

[0099] Ohne in irgendeiner Weise den Umfang der Erfindung einzuschränken, ist eine Einrichtung zur Durchführung eines solchen Polymerisationsverfahrens wie folgt: In einen Rührtankreaktor wird Olefinmonomeres kontinuierlich zusammen mit Lösungsmittel und Polylenmonomerem eingeführt. Der Reaktor enthält eine flüssige Phase, bestehend im wesentlichen aus Monomeren zusammen mit irgendwelchem Lösungsmittel oder zusätzlichem Verdünnungsmittel. Katalysator und Cokatalysator werden kontinuierlich in die Reaktorflüssigkeitsphase eingeführt. Die Reaktortemperatur und der Reaktordruck können durch Einstellung des Verhältnisses Lösungsmittel/Monomeres, die Zugaberate des Katalysators wie auch durch Kühl- oder Heizschlangen, -mäntel oder beides gesteuert werden. Die Polymerisationsrate wird durch die Rate der Katalysatorzugabe gesteuert. Das Molekulargewicht des Polymerproduktes wird wahlweise durch Steuerung anderer Polymerisationsvariablen wie der Temperatur, der Monomerenkonzentration oder durch eine Strömung von in den Reaktor eingeführtem Wasserstoff gesteuert, wie dies auf dem Fachgebiet wohlbekannt ist. Die Austrittsströmung aus dem Reaktor wird mit einem Zerstörungsmittel für den Katalysator wie Wasser oder einem Alkohol in Kontakt gebracht. Die Polymerlösung wird wahlweise erhitzt, und das Polymerprodukt wird durch Austreiben von gasförmigen Monomeren wie auch rückständigem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel bei vermindertem Druck gewonnen, und, falls erforderlich, durch Durchführung einer weiteren Entgasung in einer Einrichtung wie einem Entgasungsextruder gewonnen. Bei einem kontinuierlichen Verfahren beträgt die mittlere Aufenthaltszeit des Katalysators und Polymeren in dem Reaktor im allgemeinen von 5 Minuten bis 8 Stunden und bevorzugt von 10 Minuten bis 6 Stunden.

[0100] Bei einem bevorzugten Betrieb wird die Polymerisation in einem kontinuierlichen Lösungspolymerisationssystem durchgeführt, das wenigstens zwei Reaktoren umfaßt, die in Reihe oder parallel angeordnet sind. In einem Reaktor wird ein Produkt mit einem relativ hohen Gewichtschnittsmolekulargewicht ( $M_w$ )( $M_w$  von 100.000 bis 600.000) gebildet, während in dem zweiten Reaktor ein Produkt mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht ( $M_w$  10.000 bis 200.000) gebildet wird. Das Polylen wird bevorzugt in den Reaktor eingeführt, welcher die Copolymerfraktion mit höherem Molekulargewicht unter Verwendung des Katalysatorsystems und der relativen Einspeiseraten von Polylen zu Olefin, wie oben beschrieben, erzeugt. Der in dem zweiten Reaktor eingesetzte Katalysator kann derselbe Katalysator sein oder er kann von dem im ersten Reaktor verschieden sein. Insbesondere kann es ein Katalysator vom Ziegler-Typ sein, bevorzugt ein heterogener Zieglerkatalysator, der eine feste Katalysatorkomponente enthält, welche Magnesium, Titan, Halogen und Aluminium, wahl-

weise auf einem Trägermaterial, umfaßt. Bei Verwendung eines Katalysators vom Ziegler-Typ werden für einen solchen Katalysator typische Reaktionsbedingungen in dem relevanten Teil des Verfahrens angewandt. Das Endprodukt ist eine Mischung der zwei Reaktoraustrittsströmungen, welche vor der Verflüchtigung kombiniert werden, um eine gleichförmige Mischung der zwei Polymerprodukte zu erhalten. Bei Einbau des Polyens in die Fraktion mit höherem Molekulargewicht können die gewünschten Eigenschaften unter Verwendung von weniger Polyen erreicht werden. Ein solches Doppelreaktorverfahren erlaubt weiterhin die Herstellung von Produkten mit Eigenschaften, welche selektiv durch Variation bestimmter Reaktionsparameter und damit unabhängig der Produkteigenschaften verbessert werden können. Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind die Reaktoren in Reihe geschaltet, d. h. Austrittsströmung aus dem ersten Reaktor wird in den zweiten Reaktor eingeführt, und frische Monomere, Lösungsmittel und Wasserstoff wird zu dem zweiten Reaktor zugegeben. Die Reaktorbedingungen werden derart eingestellt, daß das Gewichtsverhältnis von in dem ersten Reaktor hergestelltem Polymerem zu derjenigen in dem zweiten Reaktor erzeugten von 5 : 95 bis 95 : 5 beträgt. Zusätzlich kann die Temperatur des zweiten Reaktors gesteuert werden, um das Produkt mit niedrigerem Molekulargewicht herzustellen. Dieses System ermöglicht vorteilhafterweise die Herstellung von Copolymerprodukten mit einem großen Bereich von mechanischen Eigenschaften, optischen Eigenschaften und Verarbeitungseigenschaften.

[0101] Das Copolymere der vorliegenden Erfindung kann weiterhin Zusatzstoffe oder Hilfsstoffe umfassen, welche typischerweise zu Polymeren auf Olefinbasis zugesetzt werden, wie Füllstoffe, Antioxidantien, farbgebende Mittel, UV-Stabilisatoren oder Flammhemmittel.

[0102] Das Copolymere der vorliegenden Erfindung kann mit anderen Komponenten wie natürlichen oder synthetischen Polymeren, sowohl thermoplastischen als auch hitzehärtenden gemischt werden. Typische Polymere sind styrolartige Polymere und styrolartige Blockcopolymere, olefinische Polymere, Ethylen-Vinylalkoholcopolymere, Ethylen-(Meth)Acrylsäurecopolymere, Polyester, Polyether und natürliche und synthetische Kautschuke.

[0103] Das Vermischen kann nach einem beliebigen konventionellen Compoundierungsvorgang erfolgen, beispielsweise mittels Einzel- und Doppelschneckenextrudern, Banburymischern, Brabendermischern, kontinuierlichen Farrelmischern und Zweiwalzenmischern. Die Reihenfolge des Vermischens und die Form der einzumischenden Mischungskomponenten ist nicht kritisch. Die Mischtemperaturen sind bevorzugt derart, daß eine innige Mischung der Komponenten erhalten wird. Typische Temperaturen liegen oberhalb des Erweichungs- oder Schmelzpunktes von wenigstens einer der Komponenten und mehr bevorzugt oberhalb der Erweichungs- oder Schmelzpunkte aller Komponenten.

[0104] Die Copolymere der vorliegenden Erfindung oder ihre Mischungszusammensetzungen können zur Herstellung von Gegenständen wie Folien, Platten, Formkörpern und anderen Formgegenständen nach konventionellen Verfahren, bevorzugt unter Schmelzverarbeitungsbedingungen, verwendet werden. Geeignete Verfahren schließen Spritzgießen, Preßformen, Blasformen, Extrudieren, Rotationsformen und Thermoverformen ein. Die vorliegenden Copolymere können ebenfalls nach auf dem Fachgebiet wohlbekannten Methoden und Techniken funktionalisiert oder gepfropft werden.

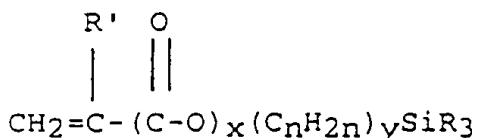
[0105] Die Copolymere der vorliegenden Erfindung können vernetzt werden, wie mehr im einzelnen unten beschrieben wird.

[0106] Wie oben angegeben ist, kann ein weiteres Polyen in das Copolymere eingeführt werden, wobei dieses weitere Polyen nur eine Doppelbindung besitzt, die unter den Polymerisationsbedingungen leicht polymerisierbar ist. Alternativ kann ein Polyen in das Polymere eingeführt werden, welches zusätzlich zu den zwei leicht polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen eine zusätzliche Doppelbindung enthält, welche nicht einfach polymerisiert. Das resultierende Copolymere enthält rückständige ungesättigte Bindungen, welche für Vernetzungs- oder Vulkanisationszwecke ausgenutzt werden können, beispielsweise durch Verwendung von Vernetzungsmitteln wie Schwefel oder phenolischen Vernetzern.

[0107] Alternativ können die Copolymere dieser Erfindung nach einem beliebigen bekannten Verfahren zum Vernetzen von gesättigten Polyolefinen vernetzt werden. Geeignete Techniken zur Einführung von Vernetzungen zwischen unterschiedlichen Molekülketten eines im wesentlichen gesättigten Polyolefins schließen eine Anzahl von Mechanismen ein, wie durch Reaktion mit dem Polyolefin von einem Peroxid oder einem anderen freie Radikale erzeugenden Stoff und wahlweise einem geeigneten zugemischten Coagens und/oder Katalysator und/oder Aktivator und/oder Beschleuniger und/oder Promotor wie Triallylcyanurat oder elementarem Schwefel. Die Reaktion wird üblicherweise durch Erhitzen des geformten Gegenstandes initiiert.

[0108] Scott lehrt im britischen Patent 1 286 460 (entsprechend dem US-Patent 3 646 155), daß chemisch reaktionsfähige Verbindungen auf ein Polymerrückgrat in einer solchen Weise gepfropft werden können, daß nachfolgende Reaktionen zwischen den so aufgepfropften Verbindungen, die an unterschiedliche polymere Molekülketten gebunden sind, stattfinden, so daß eine Vernetzung zwischen diesen polymeren Molekülketten gebildet wird. Beispiel einer solchen Methode ist das sogenannte "Silanvernetzungsverfahren", bei welchem ungesättigte Silane auf ein Polymeres gepfropft werden, wobei die aufgepfropften Silane anschließend mit Feuchtigkeit in Anwesenheit eines Katalysators unter Bildung von Vernetzungen zwischen Polymerketten reagieren können. Ungesättigte Silane, welche zum Pfropfen auf ein Basispolymeres geeignet sind, schließen

Silane der allgemeinen Formeln ein:



worin: R' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt; x und y = 0 oder 1 mit der Maßgabe sind, daß, wenn x = 1 ist, y = 0 ist; n eine ganze Zahl von 1 bis 12 einschließlich, bevorzugt 1 bis 4 ist; und jedes R unabhängig eine hydrolysierbare organische Gruppe wie eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (beispielsweise Methoxy, Ethoxy oder Butoxy), eine Aryloxygruppe (beispielsweise Phenoxy), Aryloxy (beispielsweise Benzyloxy), eine aliphatische Acyloxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (beispielsweise Formyloxy, Acetyloxy oder Propanoyloxy), Oximo- oder substituierte Aminogruppen (Alkylamino oder Arylamino) oder eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen einschließlich darstellt, mit der Maßgabe, daß nicht mehr als eine der drei Gruppen R ein Alkyl ist. Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Mischungen dieser zwei Silane sind bevorzugt. Falls ein Füllstoff vorhanden ist, ist Vinyltriethoxysilan bevorzugt.

[0109] Die Menge von ungesättigtem Silan kann breit variieren, jedoch werden typischerweise 0,5, bevorzugt wenigstens 0,7 Teile pro 100 Teile Harz (phr) verwendet. Typischerweise übersteigt die Maximalmenge des ungesättigten Silans 5 nicht, bevorzugt übersteigt sie 2 phr nicht. Bei der Angabe in Teilen pro hundert Harz oder phr bedeutet "Harz" das Copolymere der vorliegenden Erfindung.

[0110] Solche Silane können auf das Copolymere entweder vor oder während eines Verformungs- oder Formvorganges gepfropft werden. Das Silan kann auf das Copolymere nach irgendeinem konventionellen Verfahren, typischerweise in Anwesenheit eines freiradikalischen Initiators, beispielsweise eines organischen Initiators, oder durch ionisierende Strahlung gepfropft werden. Organische Initiatoren sind bevorzugt, wie organische Peroxide, beispielsweise Dicumylperoxid, t-Butylperbenzoat, Benzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Butylperoctoat oder Methylethylketonperoxid. Die Menge von Initiator kann variieren, jedoch ist er typischerweise in einer Menge von wenigstens 0,04 Teilen pro 100 Teile, bezogen auf das Copolymere (phr) vorhanden, bevorzugt von wenigstens 0,06 phr. Typischerweise übersteigt die Initiatormenge 0,15 phr nicht, und bevorzugt übersteigt sie etwa 0,10 phr nicht. Das Verhältnis von Silaninitiator kann ebenfalls breit variieren, jedoch liegt das typische Verhältnis Silan : Initiator zwischen 10 : 1 bis 30 : 1, bevorzugt zwischen 18 : 1 und 24 : 1.

[0111] Obwohl eine beliebige konventionelle Methode zum Pfropfen des Silanvernetzers auf das Copolymere angewandt werden kann, ist eine bevorzugte Methode das Vermischen der beiden mit dem Initiator in der ersten Stufe eines Reaktorextruders, wie eines Busknetters. Die Pfropfbedingungen können variieren, jedoch betragen die Schmelztemperaturen typischerweise von 160°C bis 230°C, abhängig von der Aufenthaltszeit und der Halbwertszeit des Initiators.

[0112] Das Vernetzen des mit Silan gepfropften Copolymeren wird durch Inkontaktbringen der mit Silan gepfropften Zusammensetzung mit Wasser oder einer anderen Verbindung mit aktivem Wasserstoff herbeigeführt. Dieses Wasser oder diese Verbindung wird in das Polymere aus der Atmosphäre oder aus einem Wasserbad oder einer "Sauna" oder durch den Einbau einer Substanz in das Polymere, welche zur Freisetzung von Wasser unter geeigneten Bedingungen fähig ist, beispielsweise dem Erhitzen eines einen hydratisierten Füllstoff wie Aluminiumtrihydroxid enthaltendem Polymerem, permeieren gelassen. Die Vernetzungsreaktion erfordert üblicherweise einen Vernetzungskatalysator, welcher ein Vernetzungsmittel, einen Aktivator, einen Promotor und/oder einen Beschleuniger und Kombinationen hiervon einschließen kann. Diese Katalysatoren schließen im allgemeinen organische Basen, Carbonsäuren und organometallische Verbindungen einschließlich organischen Titanaten und Komplexen oder Carboxylaten von Blei, Kobalt, Eisen, Nickel, Zink und Zinn, Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinmaleat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinn dioctoat, Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Bleinaphthenat, Zinkcaprylat oder Kobaltnaphthenat ein. Zinn carboxylat, insbesondere Dibutylzinndilaurat und Dioctylzinmaleat sind besonders wirksam für die vorliegende Erfindung. Der Katalysator (oder Mischung von Katalysatoren) ist in einer katalytischen Menge vorhanden, typischerweise von 0,01 bis 1,0, bevorzugt von 0,015 bis 0,10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Harz, d. h. Teilen pro 100 Harz.

[0113] Mit Silan gepfropfte und vernetzte Copolymere der vorliegenden Erfindung sind besonders für die Kabelisolierung brauchbar.

[0114] Noch andere Methoden zum Vernetzen der vorliegenden Polyolefinzusammensetzungen können angewandt werden. Beispielsweise kann eine Kombination eines Elektronenstrahls und eines Vernetzungsaktivators oder ein multifunktionelles Monomeres wie Ethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethylacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Diethylenglycoldiacrylat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Pentaerythritetraacrylat benutzt werden, um die Produkte dieser Erfindung zu vernetzen. "Radiation Processing of Polymers", veröffentlicht von Hanser Publishers München, Wien, New York und Barcelona, herausgegeben von A. Singh und J. Silverman liefert weitere Einzelheiten für die Technologie der Vernetzung durch Strahlung.

[0115] Die oben genannten Methoden zum Erzielen einer Vernetzung in Polyethylen sollten als erläuternd

und nicht als beschränkend angesehen werden. Die Phase des Verfahrens, während der Vernetzungen zwischen unterschiedlichen polymeren Molekülketten erzeugt werden, ist ebenfalls üblicherweise als die "Aushärtphase" bezeichnet, und das Verfahren selbst wird üblicherweise "Vulkanisation" genannt.

[0116] Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Copolymere mit Schmelzindizes in dem Bereich von 0,05 bis 1 g/10 Minuten für die Verarbeitung gemäß Blasfolien-Extrusionstechniken zur Herstellung von sehr breiten Folien beispielsweise in der Landwirtschaft verwendeten Folien, welche Blasendurchmesser von 3 m erfordern können, oder für dicke Membrane, wie sie zum Aufbau von Land verwendet werden, geeignet sind. Dies war nicht sehr gut möglich mit Polymeren auf Olefinbasis des Standes der Technik, hergestellt mittels Koordinationskatalysatoren. Wegen der vorteilhaften Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Copolymere ebenfalls bei Blas-Formanwendungen verwendet werden, beispielsweise zur Herstellung von Flaschen oder Behältern mit relativ größeren Abmessungen. Copolymere in dem elastomeren Bereich mit einer Dichte von weniger als etwa 0,89 g/cm<sup>3</sup> sind besonders für Anwendungen bei Drähten und Kabeln, bei der Profilextrusion und bei spritzgegossenen Gegenständen geeignet.

[0117] Die vorliegenden Copolymere können weiterhin zur Herstellung von Schäumen oder expandierfähigen Produkten durch Kombination hiervon mit einem Blähmittel und wahlweise Unterwerfen der Zusammensetzungen gegenüber Expansionsbedingungen hergestellt werden. Unter dem Ausdruck "Blähmittel" ist ein Mittel oder eine Verbindung zu verstehen, welche bei Unterwerfen gegenüber Expansionsbedingungen, wie beispielsweise Erhitzen, Druckänderung oder Anwendung von mechanischer Kraft, eine Veränderung in seinem/ihrer physikalischen oder chemischen Zustand erfährt, so daß ein größeres Volumen eingenommen wird. Bevorzugte Blähmittel sind konventionelle Blähmittel, welche zur Herstellung von Schäumen verwendet werden.

[0118] Wie oben angegeben, sind gefropfte und vernetzte Copolymere für Kabelisolierung besonders geeignet. Die Isolierung kann mit Füllstoff oder ohne Füllstoff sein. Falls mit Füllstoff sollte dann die vorhandene Menge von Füllstoff eine Menge nicht übersteigen, welche Verschlechterung der elektrischen und/oder mechanischen Eigenschaften des mit Silan gefropften und vernetzten Copolymeren hervorrufen würde. Typischerweise beträgt die vorliegende Füllstoffmenge von 20 bis 80%, bevorzugt von 50 bis 70%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren. Repräsentative Füllstoffe schließen Kaolin, Ton, Magnesiumhydroxid, Siliziumdioxid oder Calciumcarbonat ein.

[0119] Der Füllstoff ist bevorzugt mit einem Material beschichtet, welches irgendwelche Neigung verhindert oder hemmt, durch die der Füllstoff sonst zur Störung der Vulkanisationsreaktion mit dem Silan haben könnte. Stearinsäure ist ein Beispiel einer solchen Füllstoffbeschichtung.

[0120] Andere Zusatzstoffe, wie Antioxidantien, Verarbeitungshilfsstoffe, Pigmente oder Gleitmittel können bei der Herstellung der Kabelisolierung verwendet werden.

[0121] Die Kabelisolierung kann auf ein Kabel in bekannten Mengen und nach bekannten Methoden aufgebracht werden, beispielsweise mit der Ausrüstung und den Methoden, die in den US-Patenten 5 246 783 und 4 144 202 beschrieben sind. Typischerweise wird die Kabelisolierung in einem Reaktor-Extruder hergestellt, der mit einer Kabelbeschichtungsdüse ausgerüstet ist, und nachdem die Komponenten der Isolierung formuliert sind, wird die Isolierungszusammensetzung über dem Kabel, während das Kabel durch die Düsen gezogen wird, extrudiert. Bei einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung, bei welcher das Copolymere ein I<sub>2</sub> von 1 bis 7 g/10 Minuten besitzt, härtet die auf das Kabel aufgeschichtete Isolierung in 1 bis 10 Tagen bei Umgebungstemperatur.

[0122] Vorteile der mit Silan gefropften vernetzten Copolymere der vorliegenden Erfindung sind: Flexibilität im Vergleich zu mit Silan vernetzten Polyethylenen, welche für Isolierung bei niedriger und mittlerer Spannung verwendet werden;

Hitzebeständigkeit im Vergleich zu mit Öl gestreckten oder nicht mit Öl gestreckten, mit Peroxid vulkanisierten Polyethylenecopolymeren, die für flexible Isolierung bei niedriger Spannung verwendet werden;

Abriebfestigkeit im Vergleich zu mit Öl gestreckten oder nicht mit Öl gestreckten, mit Peroxid vulkanisierten Polyethylenecopolymeren, die für flexible Isolierung bei niedriger Spannung verwendet werden;

Kriechstromfestigkeit im Vergleich zu mit Peroxid und Silan vernetzten Polyethylenen, die für Isolierung bei mittlerer Spannung verwendet werden; und

Verarbeitbarkeit ohne nachteiligen Einfluß auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu vergleichbaren Copolymeren in allen Aspekten, ausgenommen für die Anwesenheit eines Dienmonomeren.

[0123] Die Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele ohne Beschränkung der Erfindung hierauf erläutert.

#### Beispiele

##### Allgemeines Polymerisationsverfahren

[0124] Die in den Beispielen beschriebenen Polymere wurden in der folgenden Weise hergestellt. Ein konti-

nuierlich gerührter Tankreaktor mit einem Volumen von 5 Litern wurde verwendet. Wasserstoff, falls zugesetzt, zur Steuerung des Schmelzindex wurde in eine Strömung mit dem Ethylen eingegeben, bevor in das Verdünnungsmittelgemisch eingeführt wurde. Typischerweise umfaßte dieses Verdünnungsmittelgemisch ein Gemisch von gesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffen (beispielsweise Isopar™ E, Handelsmarke von Exxon) und das/die wahlweisen α-Olefin(e) und das Dien. Im Fall der beschriebenen Beispiele wurde 1-Octen als ein α-Olefin verwendet. Die Diene, 1,7-Octadien oder 1,9-Decadien, falls verwendet, und das 1-Octen wurden zuvor durch ihr Durchleiten durch Siliziumdioxid- und/oder Aluminiumoxid-Molekularsiebe gereinigt. Die Einspeisungsmischung für den Reaktor wurde kontinuierlich in den Reaktor eingeführt. Der Übergangsmetallkomplex und der Cokatalysator, aufgelöst in demselben Lösungsmittel, wurden zu einer einzigen Strömung kombiniert und sie wurden ebenfalls kontinuierlich in den Reaktor injiziert. Der Reaktordruck wurde konstant auf etwa 30 bar gehalten. Die Temperatur wurde durch den Fluß des Katalysators und durch Verwendung eines Kühlmantels gesteuert. Die Austrittsströmung aus dem Reaktor wurde in einem Wärmetauscher aufgenommen, wo ihre Temperatur auf 270°C erhöht wurde, und dann wurde sie zu einer Entgasungseinheit geführt, wo das Lösungsmittel von dem Polymeren getrennt wurde. Das geschmolzene Polymere wurde dann zu einer Pelletisiervorrichtung geführt, wo Zusatzstoffe (beispielsweise Antioxidantien oder Pigmente), je nach Wunsch, eingebaut wurden.

[0125] Das verwendete Katalysator/Cokatalysatorsystem war {(tert-Butylamido)dimethyl(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-silan}-dimethyltitan(IV) mit Tris(pentafluorphenyl)boran und isobutylmodifiziertem Methylalumoxan in den Molverhältnissen 1 : 3 : 5 bis 1 : 3 : 10, ausgenommen für Beispiel 14, bei welchem die Übergangsmetallverbindung {(tert-Butylamido)dimethyl-(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)silan}-titan(II)-1,3-pentadien war, wobei das Titan im formalen Oxidationszustand +2 vorlag.

[0126] Typischerweise wurden die folgenden Zusatzstoffe in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet: 50 bis 2000 Teile pro Million Irganox™ B-900 und 100 bis 2200 Teile pro Million Calciumstearat. Irganox™ B-900 ist erhältlich von Ciba-Geigy, und es ist eine Mischung von 1 Teil eines Antioxidans vom Phenoltyp und 4 Teilen eines Oxidans vom Phosphittyp.

[0127] Die spezifischen Verfahrensbedingungen sind in Tabelle I angegeben, und die Produkteigenschaften in Tabelle II. In den Tabellen werden die folgenden Abkürzungen verwendet: OD für 1,7-Octadien; DD für 1,9-Decadien; Et für Ethylen; H<sub>2</sub> für Wasserstoff und OCT für 1-Octen. Die Beispiele 1 bis 4 verwenden OD und die Beispiele 5 bis 16 verwenden DD. Die Vergleichsbeispiele sind mit "V.-Bsp." Bezeichnet.

[0128] Die Umwandlung von Ethylen (Et) in Tabelle I ist als das Verhältnis definiert von (in den Reaktor eingespeistem Ethylen – aus dem Reaktor austretenden Ethylen)/(Ethyleneinspeisung in den Reaktor).

[0129] Das Verfahren von Beispiel 15 wurde in zwei Stufen durchgeführt; die Bedingungen beider Stufen sind in Tabelle I angegeben.

[0130] Die Tabelle II liefert sowohl die gemessenen Werte für die Schmelzspannung und für die minimale Schmelzspannung, berechnet nach der Formel:

$$MT \text{ min.} = 1,328 - 0,7879 \log(I_2) + 22,5(d - 0,85) - 40,56\{\log(I_2)\} \times (d - 0,85)$$

[0131] Die Tabelle II liefert sowohl die gemessenen Werte für DRI als auch den minimalen Wert DRI, berechnet nach der Formel:

$$DRI \text{ Minute} = 7 - 0,75 \cdot I_2$$

[0132] Die Tabelle II liefert sowohl den logarithmischen Wert für die Viskosität bei einer Scherrate von 316 s<sup>-1</sup> als auch den logarithmischen Wert für die maximale Viskosität bei dieser Scherrate, berechnet nach der Formel:

$$\log \eta^{316} \text{ max.} = 2,80 - 0,2861 \times \log(I_2)$$

Tabelle I  
Verfahrensbedingungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele

	Verdün- nungs- mittel/Et [kg/h]	Et- Ein- speisung [kg/h]	OCT/ (OCT+Et) [Gew.-%]	H <sub>2</sub> /Et [Mol-%]	Dien/Et [Mol/Mol]	Et- Umwandl. [%]	Tempera- tur [°C]	Kat. Eff. [kg Pol/ g Ti]
Bsp. 1	9,5	2,50	52	--	0,0049 (OD)	75,2	105	970
Bsp. 2	9,5	2,50	52	--	0,0051 (OD)	73,1	111	1098
Bsp. 3	8,8	2,50	0,0	0,122	0,0075 (OD)	92,0	136	160
Bsp. 4	8,4	2,50	--	0,127	0,0087 (OD)	89,0	130	82
Bsp. 5	10,3	2,0	44	--	0,0013 (DD)	85	100	--
Bsp. 6	10,1	2,0	35	--	0,0014 (DD)	84	100	--
Bsp. 7	9,8	2,0	20	--	0,0013 (DD)	84	100	--
Bsp. 8	7,9	3,0	15	--	0,0014 (DD)	87	130	--
Bsp. 9	7,2	2,50	--	--	0,0017 (DD)	85	130	--
Bsp. 10	9,5	2,50	52	--	0,0024 (DD)	73,7	112	532
Bsp. 11	9,5	2,50	52	--	0,0020 (DD)	80,5	108	698

Tabelle I (Fortsetzung) Verfahrensbedingungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele

	Verdün- nungs- mittel/Et [kg/h]	Et- Ein- speisung [kg/h]	OCT/ (OCT+Et) [Gew.-%]	H <sub>2</sub> /Et [Mol-%]	Dien/Et [Mol/Mol]	Et- Umwandl. [%]	Tempera- tur [°C]	Kat. Eff. [kg Pol/ g Ti]
Bsp. 12	9,5	2,50	52	--	0,0024 (DD)	76,0	112	678
Bsp. 13	7,3	3,00	--	0,076	0,005 (DD)	89,0	130	366
Bsp. 14	8,8	4,0	--	--	0,0007 (DD)	85,5	130	--
Bsp. 15 1. rect.	9,3	1,8	11	0,084	0,001 (DD)	85,4	130	--
Bsp. 15 2. rect.	6,4	2,6	12	0,060	--	86,0	128	165
Bsp. 16	6,0	4,0	17,5	0,072	0,0004 (DD)	82,3	133	--
V.-Bsp.1	9,3	2,50	55	--	--	75,0	95	692
V.-Bsp.2	9,6	2,40	47	--	--	82,5	92	622
V.-Bsp.3	6,7	3,50	0,0	0,057	--	95,5	136	414
V.-Bsp.4	9,8	2,50	45	--	--	85,0	87	5323
V.-Bsp.5	9,4	2,50	51	--	--	78,4	94	3463

Tabelle II  
Produkteigenschaften von Beispielen und Vergleichsbeispielen

	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	I <sub>2</sub> [dg/min]	Verhält- nis I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Vinyl /1000 C	Vinyl- dene /1000 C	Trans- vinyl /1000 C	Dien [Mol-%]	Schmelz- spannung (g)	MT min. (g)	DRI	DRI min.	log ( $\eta^{316}$ )	log ( $\eta^{316}$ ) max.
Bsp. 1	0,867	4,0	11,1	0,29	0,44	0,22	0,3	2,7	0,8	5,2	4,0	2,44	2,63
Bsp. 2	0,877	2,1	11,4	0,30	0,41	0,23	0,34	4,3	1,3	7,8	5,5	2,61	2,71
Bsp. 3	0,951	1,9	12,3	0,31	0,05	0,05	0,62	4,3	2,2	9,5	5,6	2,67	2,72
Bsp. 4	0,944	1,7	14,6	0,18	--	--	0,67	3,5	2,4	--	--	2,53	2,73
Bsp. 5	0,876	0,4	19,0	0,15			0,11	>10	2,7	7,8	6,7	--	--
Bsp. 6	0,885	1,2	13,4	0,21			0,12	3,6	1,9	11,9	6,1	--	--
Bsp. 7	0,909	1,1	14,3	0,20			0,11	4,0	2,6	10,5	6,2	--	--
Bsp. 8	0,920	1,1	16,6	0,33			0,11	11,4	2,7	--	--	2,51	2,79
Bsp. 9	0,952	0,1	31,2	--			0,12	>12	8,6	4,8	6,9	2,80	3,09
Bsp. 10	0,871	1,2	14,4	0,43	--	--	0,18	2,8	1,7	10,0	6,1	2,53	2,78
Bsp. 11	0,867	4,6	10,7	0,45	--	--	0,16	4,4	0,7	5,3	3,6	2,41	2,61



Tabelle II (Fortsetzung)

## Produkteigenschaften von Beispielen und Vergleichsbeispielen

	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	I <sub>2</sub> [dg/min]	Verhält- nis I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Vinyl /1000 C	Vinyl- dene /1000 C	Trans- vinyl /1000 C	Dien [Mol-%]	Schmelz- spannung (g)	MT min. (g)	DRI	DRI min.	log ( $\eta^{316}$ )	log ( $\eta^{316}$ ) max.
Bep. 12	0,869	6,9	8,4	0,43	--	--	0,18	3,7	0,4	5,3	1,8	2,44	2,56
Bep. 13	0,956	1,7	14,3	0,14	--	--	0,04	3,4	2,5	6,7	5,7	2,53	2,73
Bep. 14	0,954	1,6	0,13	0,02	0,02	0,01	0,05	3,2	2,7	5,9	5,8	2,55	2,74
Bep. 15	0,924	2,1	10,8	0,18	--	--	0,03	2,6	1,8	--	--	2,64	2,71
Bep. 16	0,923	1,9	10,3	0,11	--	--	0,03	2,0	1,9	--	--	2,70	2,72
V.-Bep. 1	0,862	4,3	7,9	0,19	0,43	0,22	--	0,2	0,8	0,4	3,8	--	--
V.-Bep. 2	0,880	2,2	8,6	0,16	0,38	0,18	--	1,0	1,3	0,7	5,4	--	--
V.-Bep. 3	0,956	1,7	13,0	0,12	0,03	0,04	--	2,0	2,5	2,9	5,7	--	--
V.-Bep. 4	0,870	4,5	8,0	0,16	0,40	0,17	--	0,5	0,7	0,8	3,6	--	--
V.-Bep. 5	0,870	1,0	7,3	--	--	--	--	1,3	1,8	1,0	6,3	--	--

[0133] Die signifikante Verbesserung in der Schmelzfestigkeit und dem DRI-Index in den Copolymeren der vorliegenden Erfindung wird durch einen Vergleich mit den Vergleichsbeispielen gezeigt. Bezüglich Beispiel 2 ist anzumerken, daß selbst bei einer Ethylenumwandlung, welche signifikant niedriger ist als diejenige, welche

für Vergleichsbeispiel 2 angewandt wurde, dennoch die Verbesserungen in der Schmelzspannung und DRI signifikant sind.

[0134] Die  $M_w/M_n$ -Werte für die Copolymere der Beispiele 4 und 13 waren 2,7 bzw. 2,7; für Vergleichsbeispiele 2, 3 und 4 waren sie 1,8, 2,4 bzw. 2,0.

[0135] Es wurden in Beispiel 13 keine Ringstrukturen nachgewiesen, wobei dies ein Polymeres von Ethylen und DD ist, oder in irgendeinem anderen äquivalenten Copolymeren oder Terpolymeren derselben zwei Monomere plus 1-Octen, festgestellt durch Lösungs- $^{13}\text{C}$ -NMR. Ein Vergleich von Beispiel 13 mit 4 zeigt, daß zur Erzielung etwa derselben Eigenschaften das Ethylen/1,7-Octadiencopolymere mit annähernd gleichem Schmelzindex, gleicher Schmelzspannung und gleichem DRI etwa 23 mal so viel Dien benötigt, wie das Copolymere von Beispiel 13. Lösungs- $^{13}\text{C}$ -NMR zeigt die Anwesenheit von 3,1 Ringen ( $\text{C}_7$  und  $\text{C}_6$ ) pro 1000 Kohlenstoffatome in Beispiel 4, während diese oder andere Ringe in Beispiel 13 nicht nachweisbar sind.

[0136] Ein Vergleich zwischen den Beispielen 15 und 16 zeigt, daß bei Verwendung derselben Gesamtmenge von Polyen, in diesem Fall 1,9-Decadien, bei jedem ein Verfahren unter Verwendung von zwei Reaktoren in Reihe (Beispiel 15) oder nur einem Reaktor eine noch stärker effiziente Ausnutzung des Polyens in dem zweistufigen Polymerisationsverfahren durch Einführung des Polyens in den Reaktor, welcher die Fraktion des Copolymeren mit höherem Molekulargewicht herstellt, erreicht werden kann. Bei demselben Molverhältnis von Gesamt-Polyen/Ethylen hat das Copolymere von Beispiel 15 eine höhere Schmelzspannung, obwohl sein Schmelzindex schwach höher ist.

[0137] Die Copolymere der Beispiele 8, 15 und 16 wurden in einem 45 mm Schneckenextruder zu Blasfolie extrudiert. Die Verarbeitbarkeit, ausgedrückt als auf den Extruder angelegtes Drehmoment zum Halten des Laufens des Extruders bei einem konstanten Wert von 40 Upm war für die Copolymere von Beispielen 15 und 16 nur 29% und 41% höher als für ein Standard-LDPE mit demselben Schmelzindex und derselben Dichte. Der Kopfdruck für die Copolymere von Beispielen 15 und 16 war derselbe und jeweils um 21% höher als derjenige für das LDPE. Typische Polyethylene niedriger Dichte (LLDPE) des Standes der Technik haben Drehmomente, welche 80 bis 90% höher sind als diejenige des Standard-LDPE. Für typische LLDPE's ist der Kopfdruck 200 bis 300% höher als derjenige für LLDPE. Für standardmäßige Blasfolienmischungen aus 70 gew.-% LLDPE und 30 Gew.-% LDPE sind das Drehmoment und der Kopfdruck typischerweise 60% bzw. 80 bis 90% höher als für Standard-LDPE.

[0138] Das Copolymere von Beispiel 8 wurde zu einer Blasfolie unter Verwendung eines Extruders mit einer Schnecke von 70 mm, einem Düsendurchmesser von 350 mm und einem Düsenpalt von 2,3 mm geblasen. Das angewandte Aufblasverhältnis (Durchmesser des Schlauches zu Durchmesser der Düse) war 2,5. Im Vergleich zu einem LDPE und einem LLDPE von ähnlichem Schmelzindex und ähnlicher Dichte erforderte das Copolymere von Beispiel 8: praktisch dieselbe Schmelztemperatur wie LDPE ( $192^\circ\text{C}$  bis  $195^\circ\text{C}$ ) und eine niedrigere Temperatur als LLDPE ( $239^\circ\text{C}$ ); einen Kopfdruck von 194 bar gegenüber 209 bar für LDPE und 308 bar für LLDPE; und einen Stromverbrauch von 93 A gegenüber 80 A für LDPE und 148 A für LLDPE.

#### Beispiele 17 bis 19 – Mit Silan gefropfte und vernetzte Copolymere

[0139] Terpolymere aus Ethylen/1-Octen/1,7-Octadien (Beispiele 17 und 19), Terpolymere aus Ethylen/1-Octen/1,9-Decadien (Beispiel 18) und Copolymere aus Ethylen/1-Octen (Vergleichsbeispiele 6 bis 8) wurden wie in den vorangegangenen Beispielen beschrieben hergestellt. Der Schmelzindex der Zusammensetzung, die Dichte,  $M_n$ ,  $M_w$ , DRI und der Beginn von Oberflächenschmelzbruch sind in Tabelle III angegeben. Durch Variation des Durchsatzes (Scherrate) wurde der Beginn von Oberflächenschmelzbruch (Oberflächenunregelmäßigkeiten und damit eine Beschränkung der Verarbeitbarkeit) festgestellt. Hohe Scherraten sind erwünscht.

Tabelle III

	OCT/ (OCT+Et) [Gew.-%]	Mol-% Dien (Dien/Et)	Schmelz- index I <sub>2</sub> (g/10 min)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	DRI	Beginn von Schmelzbruch <sup>1)</sup> sec <sup>-1</sup>
Bsp. 17	52	0,35 (OD)	3,9	0,867	25.000	61.000	4,74	5.760
V.-Bsp.6	45	0	3,5	0,869	37.000	72.000	0,64	2.300
Bsp. 18	35	0,1 (DD)	6,9	0,881	25.000	63.000	2,44	>23.040
V.-Bsp.7	45	0	6,9	0,871	32.000	65.000	0,42	11.520
Bsp. 19	52	0,1 (OD)	6,8	0,869	32.000	76.000	3,17	23.040
V.-Bsp.8	45	0	7	0,871	37.000	70.000	0,31	11.520

<sup>1)</sup> Beginn von Oberflächenschmelzbruch und Scherrate - Viskositätskurven wurden über dem Bereich von 1 bis 23.040 s<sup>-1</sup> auf einem Instrument Rheograph 2000 bei 220°C unter Verwendung einer Kapillardüse mit 30/1 mm L/D gemessen. Der Beginn von Oberflächenschmelzbruch wurde durch visuelle Beobachtung bestimmt.

[0140] Die Ergebnisse in Tabelle III zeigen, daß die Terpolymere von Beispielen 17 bis 19 einen Beginn von Oberflächenschmelzbruch bei einer sehr viel höheren Scherrate als diejenigen der Ethylen/1-Octencopolymere von Vergleichsbeispielen 6 bis 8 haben.

[0141] Die Polymere von Beispielen 17 bis 19 und Vergleichsbeispielen 6 bis 8 wurden mit einer Pfüppackung umgesetzt, bestehend aus 1,519 Gew.-% Vinyltrimethoxysilan, 0,075 Gew.-% Dicumylperoxid als Pfüppfinitiator und 0,025 Gew.-% Dibutylzinndilaurat als Vernetzungskatalysator, bezogen auf das Gewicht des Polymeren. Zur Herstellung der Pfüppackung wurden 10 cm<sup>3</sup> Dynasylan Silfin<sup>TM</sup> 12, bestehend aus 92,5% Vinyltrimethoxysilan und 7,5% Dicumylperoxid, mit 6,67 cm<sup>3</sup> Dynasylan Silfin<sup>TM</sup> 21, bestehend aus 96,2% Vinyltrimethoxysilan und 3,8% Dibutylzinndilaurat (Dynasylan Silfin<sup>TM</sup> 12 und Dynasylan Silfin<sup>TM</sup> 21 sind beide kommerzielle Produkte, erhältlich von Hüls) gemischt. Dieses Gemisch wurde zu 985 Gramm der Polymerprobe in einer geschlossenen Trommel zugesetzt. Die Inhalte wurden in der Trommel für 1 Stunde gemischt und dann zu einem 16 mm Einschnellenextruder mit L/D = 28/1 eingespeist, der mit einer Schnecke mit einem Kompressionsverhältnis von 2,5 : 1 ausgerüstet war, eingesetzt in einen "Cavity Transfer Mixer" zum Speisen einer Strangdüse. Diese Ausrüstung war von Extrusion Centre, Plasticiers Engineering Ltd. (UK) hergestellt. Die Upm des Extruders waren so, daß die Aufenthaltszeit zwischen 3 und 7 Minuten betrug, und die Harzschmelztemperatur betrug ungefähr 220°C. Unter Verwendung dieser Arbeitsweise wurden alle Harze bis zu einem gleichen Ausmaß gepfüppft. Die extrudierten Stränge wurden mittels einer Luftrakel unter Verwendung eines Strahls von trockener Druckluft geschnitten, um vorzeitige Aushärtung durch Kontakt mit Feuchtigkeit zu vermeiden. Druckgeformte Platten der Extrudate wurden dadurch hergestellt, daß die trockenen Granulen verwendet wurden und sie in einer Form mit den nominalen Abmessungen 160 mm × 160 mm × 2 mm Dicke bei einer Temperatur von 180°C eingesetzt wurden, die Form auf 190°C erhitzt wurde, die Form auf 15 bar für 6 Minuten unter Druck gesetzt wurde, dann der Druck auf 150 bar für 3 Minuten erhöht wurde und dann die Temperatur auf 20°C mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 15°C/Minute abnehmen gelassen wurde, wobei eine hydraulische Presse vom Typ Platen Press 200, hergestellt von Collins, verwendet wurde. Die geformten Platten wurden dann bei 23°C in Luft mit einem Gehalt von 80% relativer Feuchtigkeit vulkanisiert, oder sie wurden durch ihre Anordnung in einem auf 60°C erhitzten und thermostatisierten Wasserbad vulkanisiert.

[0142] Die Rate der Vernetzung wurde periodisch durch Entfernen der Platte und Entnahme einer hantelförmigen Probe für die Hitzeaushärt-Analyse verfolgt. Diese Analyse umfaßte die Anordnung der Hantelprobe von ASTM-Abmessungen in einem Ofen bei 200°C und Anbringen von Gewichten, äquivalent zu einer Spannung von 20 N/cm<sup>2</sup>, an der Probe. Die resultierende Dehnung der Probe wurde aufgezeichnet. Wenn der Vulkanisationsgrad der Probe zunahm, nahm die gemessene Dehnung ab. Die Rate der Dehnungsabnahme ist daher ein Maß der Vulkanisationsrate. Die Methode ist vollständig in der Publikation 811-2-1 der International Electrotechnical Commission Standard, veröffentlicht 1986, beschrieben. Dieser Industriestandard nimmt an, daß ein zufriedenstellender Vulkanisationszustand erreicht worden ist, falls die Hitzeaushärtung (Dehnung bei spezifizierter Temperatur) der Probe 175 nach 15 Minuten unter einer Belastung von 20 N·cm<sup>-2</sup> nicht übersteigt. Zur Bestimmung der Vulkanisationszeit, welche diesem Hitzeaushärtwert von 175 nach 15 Minuten unter einer Belastung von 10 N·cm<sup>-2</sup> bei 200°C entspricht, wurde die Hitzeaushärtung unter Verwendung einer verschiedenen Hantelprobe bei jeweils einer Anzahl von Vulkanisationszeiten und Auftragen der resultierenden Hitzeaushärtwerte gegenüber Zeit auf logarithmischem Millimeterpapier gemessen. Bei sehr kurzen Vulkanisationszeiten kann der Hitzeaushärtwert sehr hoch sein, und die Probe kann brechen, bevor 15 Minuten verstrichen sind. In diesem Fall wurde die Dehnung unter Belastung unmittelbar vor dem Bruch der Probe gemessen. Eine beste Linie wurde durch die Punkte der Werte gezogen, und der Schnitt mit dem 175 Hitzeaushärtwert ergab die Probenvulkanisationszeit für die Zwecke der Einstufung.

Tabelle IV

<u>Zeit für 175% Hitzeaushärt-Dehnung</u>		<u>Reißfestigkeit</u> <u>des ausgehärteten Harzes</u> (MPa)	<u>Bruchdehnung des</u> <u>ausgehärteten Harzes</u> (%)
Bsp. 17	2,4 Tage (Vulkanisation an Luft: 23°C/80% rel. Feuchtigkeit)	6,7	480
V.-Bsp. 6	2,5 Tage (Vulkanisation an Luft: 23°C/80% rel. Feuchtigkeit)	6,1	510
Bsp. 18	8,8 Stunden (60°C/ Vulkanisation im H <sub>2</sub> O-Bad )	10,5	440
V.-Bsp. 7	9,9 Stunden (60°C/ Vulkanisation im H <sub>2</sub> O-Bad )	9,7	475
Bsp. 19	6,6 Tage (Vulkanisation an Luft: 23°C/80% rel. Feuchtigkeit)	8	525
V.-Bsp. 8	12 Tage (Vulkanisation an Luft: 23°C/80% rel. Feuchtigkeit)	11	660

[0143] Der Vergleich zwischen Vergleichsbeispielen 6 und 8 in Tabelle III und 4 zeigt, daß durch Erhöhung des Schmelzindex von 3,5 auf 7 für das Copolymere die Scherrate (eine Messung des Durchsatzes) vor Beginn von Schmelzbruch erhöht werden kann, jedoch auf gemessenen Kosten einer Zunahme der erforderli-

chen Vulkanisationszeit (von 2,5 Tagen bis 12 Tagen). Im Vergleich dazu ergibt eine Erhöhung des Schmelzindex des Terpolymeren ebenfalls eine Erhöhung der zulässigen Scherrate, jedoch eine niedrigere Zunahme der erforderlichen Vulkanisationszeit (vgl. Beispiele 17 und 19). Diese Werte zeigen, daß die Verarbeitbarkeit der Terpolymere dieser Erfindung besser sind als diejenige von vergleichbaren Copolymeren.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren, das in polymerisierter Form enthält: Ethylen, ein  $\alpha$ -Olefin, welches 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und ein nicht-konjugiertes aliphatisches geradkettiges  $\alpha$ -omega-Dien, welches von 8 bis 18 Kohlenstoffatome hat und zwei leicht polymerisierbare Doppelbindungen besitzt, wobei die Menge des 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden  $\alpha$ -Olefins bis zu 17 Mol-% beträgt und die Menge des Diens in dem Copolymeren von 0,005 bis 0,7 Mol-% beträgt und das Copolymere weniger als 0,5 endständige Vinylgruppen, von 0,01 bis 0,5 Vinylidengruppen und von 0,01 bis 0,3 trans-Vinylgruppen pro 1000 Kohlenstoffatome in der Hauptkette enthält, die von der Polymerisation von Ethylen,  $\alpha$ -Olefin, welches 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und nicht-konjugiertem  $\alpha$ -omega-Dien abstammen, durch Copolymerisieren in einem Polymerisationsreaktor Ethylen, das  $\alpha$ -Olefin, welches 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und das Dien in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators, welcher eine Übergangsmetallverbindung, die wenigstens eine  $\pi$ -gebundene anionische Ligandengruppe enthält, umfaßt, worin die Einspeisung zu einem Polymerisationsreaktor das Dien und Ethylen in einem Molverhältnis von 0,00005 bis 0,02 Mol Dien pro Mol Ethylen umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Dien ein aliphatisches geradkettiges  $\alpha$ -omega-Dien ist, das von 10 bis 18 Kohlenstoffatome enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem das Dien 1,9-Decadien ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3 zur Copolymerisation von Ethylen, einem  $\alpha$ -Olefin mit von 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 1,9-Decadien.

5. Verfahren nach Anspruch 2 zur Copolymerisation von Ethylen, einem  $\alpha$ -Olefin mit von 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1,9-Decadien.

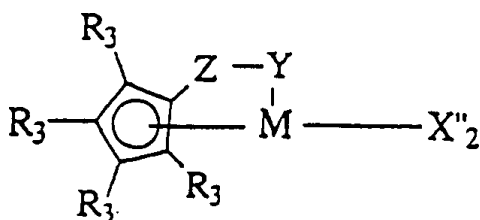
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, bei welchem das Molverhältnis von 1,9-Decadien zu Ethylen in der Einspeisung zu dem Polymerisationsreaktor von 0,0001 bis 0,005 Mol 1,9-Decadien pro Mol von Ethylen beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei welchem das Molverhältnis des  $\alpha$ -Olefins, welches 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, zu Ethylen in der Einspeisung zu dem Reaktor bis zu 0,3 Mol von  $\alpha$ -Olefin pro Mol von Ethylen beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, welches ein Lösungs-, Gasphasen- oder Aufschlammungspolymerisationsverfahren ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, welches ein Lösungsverfahren ist, das bei einer Temperatur von 0°C bis 150°C in einem inerten Verdünnungsmittel durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei welchem die  $\pi$ -gebundene anionische Ligandengruppe der Übergangsmetallverbindung ein Koordinationskomplex eines Metalls der Gruppe 4 ist, entsprechend der Formel: worin:



$M$  = Titan oder Zirkonium im formalen Oxidationszustand +2 oder +4 ist;

$R_3$  bei jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus Wasserstoff, Hydrocarbyl, Silyl Germyl, Cyano, Ha-

logen oder Kombinationen hiervon, wobei dieses  $R_3$  bis zu 20 Nicht-wasserstoffatome hat oder benachbarte Gruppen  $R_3$  zusammen eine zweiwertige Hydrocarbadiyl-, Siladiyl- oder Germadiylgruppe unter Bildung eines kondensierten Ringsystems bilden;

jedes  $X''$  eine Halogen-, Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy- oder Silylgruppe ist, wobei diese Gruppe bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome hat, oder zwei Gruppen  $X''$  zusammen ein konjugiertes  $C_5$ - $C_{30}$ -Dien bilden;

$Y = -O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^*$ ,  $-PR^*$  ist; und

$Z = SiR^*_2$ ,  $CR^*_2$ ,  $SiR^*_2SiR^*_2$ ,  $CR^*_2CR^*_2$ ,  $CR^*=CR^*$ ,  $CR^*_2SiR^*_2$  oder  $GeR^*_2$  ist, worin:  $R^*$  unabhängig von jedem Vorkommen Wasserstoff oder eine Gruppe, ausgewählt aus Silyl, Hydrocarbyl, Hydrocarbyloxy und Kombinationen hiervon ist, wobei  $R^*$  bis zu 30 Kohlenstoff- oder Siliziumatome hat.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem die Übergangsmetallverbindung durch Kombination mit einem aktivierenden Cokatalysator, ausgewählt aus polymeren oder oligomeren Alumoxanen, neutralen Lewis-Säuren, nicht-polymeren verträglichen nicht-koordinierenden ionenbildenden Verbindungen und Kombinationen hiervon, katalytisch aktiviert wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei welchem der Diengehalt in dem hergestellten Copolymeren in dem Bereich von 0,02 bis 0,2 Mol-% liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei welchem das hergestellte Copolymere eine Dichte von 0,85 bis 0,92 g/cm<sup>3</sup> hat.

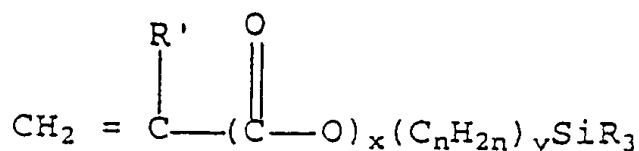
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei welchem das hergestellte Copolymere einen Schmelzfließindex,  $I_2$ , von 0,05 bis 15 g/10 min hat.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei welchem das hergestellte Copolymere eine Molekulargewichtsverteilung,  $M_w/M_n$ , bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, von 1,8 bis 5 hat.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei welchem die Copolymerisation in Anwesenheit eines Polyens, das nur eine leicht polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung hat, unter Olefin-Polymerisationsbedingungen stattfindet.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, bei welchem ein ungesättigtes Silan auf das Copolymere aufgepfropft wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei welchem das ungesättigte Silan durch die Formel wiedergegeben wird:



worin  $R'$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt;  $x$  und  $y = 0$  oder  $1$  sind, mit der Maßgabe, daß, falls  $x = 1$  ist,  $y = 1$  ist;  $n$  eine ganze Zahl von  $1$  bis  $12$  einschließlich ist und jedes  $R$  unabhängig eine hydrolysierbare organische Gruppe oder eine niedere Alkylgruppe mit  $1$  bis  $6$  Kohlenstoffatomen einschließlich darstellt, mit der Maßgabe, daß nicht mehr als eine der drei Gruppen  $R$  ein Alkyl ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen