



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 19 042 T2 2004.12.30**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 208 123 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 10/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 19 042.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/24232**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 954 975.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/016191**

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

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **08.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.12.2004**

(30) Unionspriorität:

387365 31.08.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(72) Erfinder:

FORD, Ray, Randal, Longview, US; VANDERBILT, James, Jeffrey, Longview, US; WHITFIELD, Lea, Roxanna, Longview, US; MOORE, Edward, Glenn, Longview, US

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen**

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyolefinen unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators und von Distickstoffmonoxid in genügenden Mengen, um die elektrostatische Ladung im Polymerisationsreaktor zu verringern. Die Verwendung von Distickstoffmonoxid als katalytischem Mittel stellt weiter Polyolefine bereit, die für Formungs- und Folienanwendungen geeignet sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyolefine, wie Polyethylen, sind wohlbekannt und in vielen Anwendungen nützlich. Insbesondere besitzen lineare Polyethylen-Polymere Eigenschaften, die sie von anderen Polyethylen-Polymeren, wie verzweigten Ethylen-Homopolymeren, die üblicherweise als LDPE (Polyethylen niedriger Dichte) bezeichnet werden, unterscheiden. Gewisse dieser Eigenschaften werden von Anderson et al., U.S. Patent Nr. 4,076,698, beschrieben.

[0003] Ein besonders nützliches Polymerisationsmedium zur Herstellung von Polyethylen- und Polypropylen-Polymeren ist ein Gasphasenverfahren. Beispiele dafür sind in den U.S. Patenten Nr. 3,709,853; 4,003,712; 4,011,382; 4,302,566; 4,543,399; 4,882,400; 5,352,749 und 5,541,270 und im kanadischen Patent Nr. 991 798 und im belgischen Patent Nr. 839 380 beschrieben.

[0004] Ziegler-Natta-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen sind in der Technik wohlbekannt und sind mindestens seit dem Erscheinen des U.S. Patents Nr. 3,113,115 bekannt. Danach sind viele Patente erschienen, die neue oder verbesserte Ziegler-Natta-Katalysatoren betreffen. Beispiele für derartige Patente sind die U.S. Patente Nr. 3,594,330; 3,676,415; 3,644,318; 3,917,575; 4,105,847; 4,148,754; 4,256,866; 4,298,713; 4,311,752; 4,363,904; 4,481,301 und Reissue 33,683.

[0005] Diese Patente offenbaren Ziegler-Natta-Katalysatoren, von denen wohlbekannt ist, dass sie typisch aus einer Übergangsmetall-Komponente und einem Cokatalysator bestehen, bei dem es sich typisch um eine Organoaluminium-Verbindung handelt. Gegebenenfalls werden mit dem Katalysator Aktivatoren, wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, und Aktivitätsmodifikationsmittel, wie Elektronendonoren, verwendet.

[0006] Die Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysatoren bei der Produktion von Polyethylen ist im U.S. Patent Nr. 3,354,139 und in den europäischen Patenten Nr. EP 0 529 977 B1 und EP 0 703 246 A1 offenbart. Wie offenbart, können die halogenierten Kohlenwasserstoffe die Rate der Ethan-Bildung verringern, den Katalysator-Wirkungsgrad verbessern oder für andere Wirkungen sorgen.

[0007] Es ist bei der Polymerisation von Olefinen, insbesondere wenn Ziegler-Natta-Katalysatoren verwendet werden, auch wohlbekannt, gegebenenfalls Elektronendonoren zu verwenden. Derartige Elektronendonoren unterstützen häufig die Erhöhung des Wirkungsgrads des Katalysators und/oder die Steuerung der Stereospezifität des Polymers, wenn ein von Ethylen verschiedenes Olefin polymerisiert wird. Elektronendonoren werden, wenn sie während des Katalysator-Herstellungsschritts verwendet werden, als innere Elektronendonoren bezeichnet. Elektronendonoren werden, wenn sie anders als während des Katalysator-Herstellungsschritts verwendet werden, als äußere Elektronendonoren bezeichnet. Beispielsweise kann der äußere Elektronendor dem vorgebildeten Katalysator, dem Vorpolymer und/oder dem Polymerisationsmedium zugesetzt werden.

[0008] Die obigen Katalysatoren sind auf einem inerten porösen teilchenförmigen Träger getragen oder können darauf getragen sein.

[0009] Ein Problem, auf das man allgemein in Polymerisationsverfahren, insbesondere Gasphasen-Polymerisationsverfahren, stößt, ist die Bildung von Agglomeraten. Agglomerate können sich an verschiedenen Stellen bilden, wie in dem Polymerisationsreaktor und den Leitungen zu Rückführung der gasförmigen Ströme. Als Folge einer Agglomeratbildung kann es erforderlich sein, den Reaktor stillzulegen.

[0010] Wenn sich Agglomerate innerhalb des Polymerisationsreaktors bilden, können viele schädliche Wirkungen auftreten. Beispielsweise können die Agglomerate durch Verstopfen des Polymer-Austragungssystems die Entfernung des Polymers aus dem Polymerisationsreaktor verhindern. Weiter kann, wenn die Agglomerate fallen und einen Teil des Fluidisierungsgitters bedecken, ein Verlust an Fluidisierungswirksamkeit auf-

treten. Dies kann die Bildung von größeren Agglomeraten zur Folge haben, die zum Verlust des gesamten Fließbetts führen können. In beiden Fällen kann die Notwendigkeit entstehen, den Reaktor stillzulegen.

[0011] Es wurde gefunden, dass Agglomerate als Ergebnis der Anwesenheit von sehr feinen Polymerteilchen in dem Polymerisationsmedium gebildet werden können. Diese feinen Polymerteilchen können als Ergebnis der Einführung feiner Katalysatorteilchen oder des Zerbrechens des Katalysators innerhalb des Polymerisationsmediums anwesend sein.

[0012] Es wird angenommen, dass sich diese Feinteilchen auf den Innenwänden des Polymerisationsreaktors und der zugehörigen Ausrüstung für die Rückführung der gasförmigen Ströme, wie beispielsweise dem Wärmeaustauscher, abscheiden und elektrostatisch daran haften. Wenn die feinen Teilchen aktiv bleiben und die Polymerisationsreaktion andauert, nehmen die Teilchen an Größe zu, was die Bildung von Agglomeraten zur Folge hat. Diese Agglomerate tendieren, wenn sie innerhalb des Polymerisationsreaktors gebildet werden, dazu, in Form von Blättern vorzuliegen.

[0013] Es sind mehrere Lösungen vorgeschlagen worden, um das Problem der Bildung von Agglomeraten in Gasphasen-Polymerisationsverfahren zu lösen. Diese Lösungen schließen die Desaktivierung der feinen Polymerteilchen, die Steuerung der Katalysatoraktivität und die Verringerung der elektrostatischen Ladung ein. Beispiele für diese Lösungen sind wie folgt.

[0014] Die europäische Patentanmeldung 0 359 444 A1 beschreibt die Einführung geringer Mengen eines Aktivitätsverzögerers in den Polymerisationsreaktor, um entweder die Polymerisationsgeschwindigkeit oder den Gehalt an Übergangsmetall in dem erzeugten Polymer im Wesentlichen konstant zu halten. Es wird gesagt, dass das Verfahren ein Polymer ohne Bildung von Agglomeraten erzeugt.

[0015] Das U.S. Patent Nr. 4,739,015 beschreibt die Verwendung von gasförmigen sauerstoffhaltigen Verbindungen oder flüssigen oder festen aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, um die Haftung des Polymers an sich selbst oder der Innenwand der Polymerisationsvorrichtung zu verhindern.

[0016] Im U.S. Patent Nr. 4,803,251 wird ein Verfahren zur Verringerung der Blattbildung unter Verwendung einer Gruppe von chemischen Zusätzen beschrieben, die sowohl positive als auch negative Ladungen in dem Reaktor erzeugen und die in einer Menge von wenigen Teilen pro Million (ppm) pro Teil des Monomers in den Reaktor eingespeist werden, um die Bildung von unerwünschten positiven oder negativen Ladungen zu verhindern.

[0017] Andere Verfahren und andere Zusätze, die verwendet werden können, um elektrostatische Ladung in dem Fließbettreaktor zu neutralisieren, werden in den U.S. Patenten Nr. 4,792,592; 4,803,251; 4,855,370; 4,876,320; 5,162,463; 5,194,526 und 5,200,477 gefunden.

[0018] Zusätzliche Verfahren zur Verringerung oder Beseitigung von elektrostatischer Ladung umfassen (1) die Installation von Erdungseinrichtungen in einem Fließbett, (2) die Ionisation von Gas oder Teilchen durch elektrische Entladung, um Ionen zu erzeugen, die elektrostatische Ladung auf den Teilchen neutralisieren, und (3) die Verwendung von radioaktiven Quellen, um Strahlung zu erzeugen, die Ionen erzeugen kann, welche elektrostatische Ladung auf den Teilchen neutralisieren.

[0019] Es wäre deshalb wünschenswert, ein Verfahren zur Produktion von Polyolefinen, insbesondere Polyethylen, bereitzustellen, in dem die Probleme, die mit elektrostatischer Ladung verbunden sind, verringert sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0020] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung umfasst die Einführung in ein Polymerisationsmedium, das ein Olefin, insbesondere Ethylen, und gegebenenfalls mindestens ein oder mehrere andere(s) Olefin(e) umfasst, eines Ziegler-Natta-Katalysators und von Distickstoffmonoxid (N_2O) in einer ausreichenden Menge, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein Niveau zu verringern, das niedriger ist, als es in dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit von Distickstoffmonoxid auftreten würde.

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verringerung von elektrostatischer Ladung bei der Polymerisation eines Olefins, insbesondere von Ethylen, und gegebenenfalls von mindestens einem oder mehreren anderen Olefin(en) in einem Polymerisationsmedium, insbesondere der Gasphase, in Anwe-

senheit eines Ziegler-Natta-Katalysators und von Distickstoffmonoxid (N_2O) in einer ausreichenden Menge, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein Niveau zu verringern, das niedriger ist, als es in dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Distickstoffmonoxids auftreten würde.

[0022] Alle Erwähnungen hierin von Elementen der Gruppen des Periodensystems werden mit Bezug auf das Periodensystem der Elemente gemacht, wie es in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985, veröffentlicht ist. In diesem Format werden die Gruppen von 1 bis 18 nummeriert.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0023] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung umfasst die Einführung in ein Polymerisationsmedium, das ein Olefin, insbesondere Ethylen, und mindestens ein oder mehrere andere(s) Olefin(e) umfasst, eines Ziegler-Natta-Katalysators und von Distickstoffmonoxid (N_2O) in einer ausreichenden Menge, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein Niveau zu verringern, das niedriger ist, als es in dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Distickstoffmonoxids auftreten würde.

[0024] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verringerung von elektrostatischer Ladung bei der Polymerisation eines Olefins, insbesondere von Ethylen, und gegebenenfalls von mindestens einem oder mehreren anderen Olefin(en) in einem Polymerisationsmedium, insbesondere der Gasphase, in dem elektrostatische Ladung anwesend ist, in Anwesenheit eines Ziegler-Natta-Katalysators und von Distickstoffmonoxid (N_2O) in einer ausreichenden Menge, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein Niveau zu verringern, das niedriger ist, als es in dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit von Distickstoffmonoxid auftreten würde.

[0025] Die Polymerisationsreaktion der vorliegenden Erfindung wird in Anwesenheit mindestens eines Ziegler-Natta-Katalysators durchgeführt. In dem Verfahren der Erfindung kann der Katalysator auf jede in der Technik bekannte Weise eingeführt werden. Beispielsweise kann der Katalysator in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen rieselfähigen Pulvers direkt in den Fließbettreaktor eingeführt werden. Der Katalysator kann auch in Form eines deaktivierten Katalysators oder in Form eines Vorpolymers verwendet werden, das durch In-Kontakt-Bringen des Katalysators mit einem oder mehreren Olefinen erhalten wurde.

[0026] Die hierin verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren sind in der Industrie wohlbekannt. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren umfassen in der einfachsten Form eine Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall und einen Cokatalysator umfasst, der mindestens eine organometallische Verbindung umfasst. Das Metall der Übergangsmetall-Komponente ist ein Metall, das aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und/oder 10 des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist, wie es "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985, veröffentlicht ist. In diesem Format werden die Gruppen von 1–18 nummeriert. Beispiele für derartige Übergangsmetalle sind Titan, Zirkonium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und dergleichen und deren Mischungen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall aus der Gruppe ausgewählt, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Chrom besteht, und in einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall Titan. Der Ziegler-Natta-Katalysator kann gegebenenfalls Magnesium und/oder Chlor enthalten. Derartige Magnesium- und Chlor-haltige Katalysatoren können auf irgendeine in der Technik bekannte Weise hergestellt werden.

[0027] Bei dem im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Cokatalysator kann es sich um irgendeine organometallische Verbindung oder deren Mischungen handeln, welche die Übergangsmetall-Komponente in einem Ziegler-Natta-Katalysator bei der Polymerisation von Olefinen aktivieren kann. Insbesondere enthält die organometallische Cokatalysator-Verbindung, die mit der Übergangsmetall-Komponente umgesetzt wird, ein Metall, dass aus den Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und/oder 14 des oben beschriebenen Periodensystems der Elemente ausgewählt ist. Beispiele für derartige Metalle sind Lithium, Magnesium, Kupfer, Zink, Bor, Silicium und dergleichen oder deren Mischungen.

[0028] Bevorzugt ist der Cokatalysator mindestens eine Verbindung der Formel



oder Mischungen davon,
in der

X für Wasserstoff, Halogen oder Mischungen von Halogenen steht, die aus Fluor, Chlor, Brom und Iod ausgewählt sind;

n im Bereich von 0 bis 2 liegt;

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

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

[0029] Beispiele für die Gruppe R, die zur Verwendung hierin geeignet ist, sind C₁₋₁₀₀-Alkyl, C₁₋₁₀₀-Alkoxy, C₂₋₁₀₀-Alkenyl, C₄₋₁₀₀-Dienyl, C₃₋₁₀₀-Cycloalkyl, C₃₋₁₀₀-Cycloalkoxy, C₃₋₁₀₀-Cycloalkenyl, C₄₋₁₀₀-Cyclodienyl, C₆₋₁₀₀-Aryl, C₇₋₁₀₀-Aralkyl, C₇₋₁₀₀-Aralkoxy und C₇₋₁₀₀-Alkaryl. Ebenfalls beispielhaft für die Gruppe R sind Kohlenwasserstoffe, die 1 bis 100 Kohlenstoffatome und 1 bis 10 Sauerstoffatome enthalten.

[0030] Beispiele für den Cokatalysator, der im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wenn n = 0, sind Trimethylaluminium, Triethylboran, Triethylgallan, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-pentylaluminium, Triisoprenylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-heptylaluminium, Tri-n-octylaluminium, Triisopropylaluminium, Triisobutylaluminium, Tris(cyclohexylmethyl)aluminium, Dimethylaluminiummethanolat, Dimethylaluminiummethanolat, Diethylaluminiummethanolat und dergleichen. Beispiele für Verbindungen, in denen n = 1, sind Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Di-n-propylaluminiumchlorid, Di-n-butylaluminiumchlorid, Di-n-pentylaluminiumchlorid, Diisoprenylaluminiumchlorid, Di-n-hexylaluminiumchlorid, Di-n-heptylaluminiumchlorid, Di-n-octylaluminiumchlorid, Diisopropylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Bis(cyclohexylmethyl)aluminiumchlorid, Diethylaluminiumfluorid, Diethylaluminiumbromid, Diethylaluminiumiodid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Di-n-propylaluminiumhydrid, Di-n-butylaluminiumhydrid, Di-n-pentylaluminiumhydrid, Diisoprenylaluminiumhydrid, Di-n-hexylaluminiumhydrid, Di-n-heptylaluminiumhydrid, Di-n-octylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Bis(cyclohexylmethyl)aluminiumhydrid, Chlormethylaluminiummethanolat, Chlormethylaluminiummethanolat, Chlorethylaluminiummethanolat und dergleichen. Beispiele für Verbindungen, wenn n = 2, sind Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, n-Propylaluminiumdichlorid, n-Butylaluminiumdichlorid, n-Pentylaluminiumdichlorid, Isoprenylaluminiumdichlorid, n-Hexylaluminiumdichlorid, n-Heptylaluminiumdichlorid, n-Octylaluminiumdichlorid, Isopropylaluminiumdichlorid, Isobutylaluminiumdichlorid, (Cyclohexylmethyl)aluminiumdichlorid und dergleichen. Beispiele sind auch Alkylaluminiumsesquialkoholat, wie Methylaluminiumsesquimethanolat, Ethylaluminiumsesquiethanolat, n-Butylaluminiumsesqui-n-butanolat und dergleichen. Beispiele sind auch Alkylaluminiumsesquihalogenide, wie Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Isobutylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquifluorid, Ethylaluminiumsesquibromid, Ethylaluminiumsesquiodid und dergleichen.

[0031] Bevorzugt zur Verwendung hierin als Cokatalysatoren sind Trialkylaluminium-Verbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Triisohexylaluminium, Tri-2-methylpentylaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-decylaluminium; und Dialkylaluminiumhalogenide, wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dibutylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid und Diethylaluminiumiodid; und Alkylaluminiumsesquihalogenide, wie Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, n-Butylaluminiumsesquichlorid, Isobutylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquifluorid, Ethylaluminiumsesquibromid und Ethylaluminiumsesquiodid.

[0032] Am meisten bevorzugt zur Verwendung hierin als Cokatalysatoren sind Trialkylaluminium-Verbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Triisohexylaluminium, Tri-2-methylpentylaluminium, Tri-n-octylaluminium, und Dialkylaluminiumhalogenide, wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dibutylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, und Alkylaluminiumsesquihalogenide, wie Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, n-Butylaluminiumsesquichlorid und Isobutylaluminiumsesquichlorid.

[0033] Mischungen der obigen Cokatalysatoren können hierin ebenfalls als Cokatalysatoren verwendet werden.

[0034] Irgendeine der oder alle Komponenten des Ziegler-Natta-Katalysators können auf einem Träger getragen sein. Bei dem Träger kann es sich um irgendein teilchenförmiges organisches oder anorganisches Material handeln. Bevorzugt sollte die Träger-Teilchengröße nicht größer als etwa 200 Mikrometer im Durchmesser sein. Die bevorzugteste Teilchengröße des Trägermaterials kann leicht durch ein Experiment ermittelt werden. Bevorzugt sollte der Träger eine Teilchengröße von 5 bis 200 Mikrometern im Durchmesser, bevorzugter von 10 bis 150 Mikrometern und am bevorzugtesten von 20 bis 100 Mikrometern aufweisen.

[0035] Beispiele für geeignete anorganische Träger umfassen Metalloxide, Metallhydroxide, Metallhalogeni-

de oder andere Metallsalze, wie Sulfate, Carbonate, Phosphate, Nitrate und Silicate. Beispiele für anorganische Träger, die zur Verwendung hierin geeignet sind, sind Verbindungen der Metalle aus den Gruppen 1 und 2 des Periodensystems der Elemente, wie Salze von Natrium oder Kalium und Oxide oder Salze von Magnesium oder Calcium, z. B. die Chloride, Sulfate, Carbonate, Phosphate oder Silicate von Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium, und die Oxide oder Hydroxide beispielsweise von Magnesium oder Calcium. Ebenfalls zur Verwendung geeignet sind anorganische Oxide, wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid, Chromoxid, Boroxid, silanisiertes Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Hydrogele, Siliciumdioxid-Xerogele, Siliciumdioxid-Aerogele und gemischte Oxide, wie Talke, Siliciumdioxid/Chromoxid, Siliciumdioxid/Chromoxid/Titandioxid, Siliciumdioxid/Aluminiumoxid, Siliciumdioxid/Titandioxid, Siliciumdioxid/Magnesiumoxid, Siliciumdioxid/Magnesiumoxid/Titandioxid, Aluminiumphosphat-Gele, Siliciumdioxid-Cogeale und dergleichen. Die anorganischen Oxide können geringe Mengen an Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und Oxiden enthalten, wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O und Li_2O . Träger, die mindestens eine Komponente, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus MgCl_2 , SiO_2 , Al_2O_3 oder deren Mischungen besteht, als Hauptkomponente enthält, sind bevorzugt.

[0036] Beispiele für geeignete organische Träger schließen Polymere ein, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Copolymere von Ethylen und alpha-Olefinen, Polystyrol, funktionalisiertes Polystyrol, Polyamide und Polyester.

[0037] In dem Fall, in dem der Ziegler-Natta-Katalysator in Vorpolymer-Form zu verwenden ist, kann es sich bei dem Cokatalysator, der verwendet wird, um das Vorpolymer zu bilden, um irgendeine organometallische Verbindung handeln, die ein Metall umfasst, das aus den Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und/oder 14 des oben beschriebenen Periodensystems der Elemente ausgewählt ist. Beispiele für derartige Metalle sind Lithium, Magnesium, Kupfer, Zink, Bor, Silicium und dergleichen. Wenn ein Vorpolymer im Polymerisationsmedium verwendet wird, kann bzw. können (ein) zusätzliche(r) Cokatalysator(en), falls verwendet, die gleichen wie oder andere als diejenigen sein, die bei der Herstellung des Vorpolymeren verwendet werden. Wenn verwendet, kann bzw. können (ein) äußere(r) Elektronendonoren(en) und/oder halogenierte(r) Kohlenwasserstoff(e) zu dem Vorpolymer gegeben werden.

[0038] Der Ziegler-Natta-Katalysator kann zusätzlich zu der Übergangsmetall-Komponente und dem Cokatalysator herkömmliche Komponenten enthalten. Beispielsweise kann irgendeine Magnesium-Verbindung, irgendein halogener Kohlenwasserstoff und dergleichen zugesetzt werden.

[0039] Weiter kann dem Ziegler-Natta-Katalysator irgendein Elektronendonator zugesetzt werden. Die Elektronendonator-Verbindung ist vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus Carbonsäureestern, Anhydriden, Säurehalogeniden, Ethern, Thioethern, Aldehyden, Ketonen, Iminen, Aminen, Amidinen, Nitrilen, Isonitrilen, Cyanaten, Isocyanaten, Thiocyanaten, Isothiocyanaten, Thioestern, Dithioestern, Kohlensäureestern, Hydrocarbylcarbamaten, Hydrocarbylthiocarbamaten, Hydrocarbyldithiocarbamaten, Urethanen, Sulfoxiden, Sulfonen, Sulfonamiden, Organosilicium-Verbindungen, die mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, und Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimon-Verbindungen besteht, die durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom an eine organische Gruppe gebunden sind, besteht. Mehr bevorzugt als Elektronendonoren sind Verbindungen, die 1 bis 50 Kohlenstoffatome und 1 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, das aus den Gruppen 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist.

[0040] Der Ziegler-Natta-Katalysator kann durch irgendein in der Technik bekanntes Verfahren hergestellt werden. Der Katalysator kann in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen rieselfähigen Pulvers vorliegen. Die verwendete Menge an Ziegler-Natta-Katalysator ist derart, dass sie ausreicht, um die Produktion der gewünschten Menge des Polyolefins zu ermöglichen.

[0041] Jeder halogenierte Kohlenwasserstoff kann im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Falls gewünscht, kann mehr als ein halogener Kohlenwasserstoff verwendet werden. Typisch für derartige halogenierte Kohlenwasserstoffe sind Monohalogen- und Polyhalogen-substituierte gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0042] Bevorzugt zur Verwendung im Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Dichlormethan, Dibrommethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Bromchlormethan, Chlorfluormethan, Bromdichlormethan, Chlordifluormethan, Fluordichlormethan, Chlortrifluormethan, Fluortrichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, 1-Chlor-1-fluorethan, 1-Chlor-1,1-difluorethan, 1-Chlor-1,2-difluorethan, 2-Chlor-1,1-difluorethan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, 2-Chlor-1,1,1-trifluorethan, 1,1-Dichlor-2,2-difluorethan, 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan, Hexafluorethan, Hexachlorethan, Chlorpentafluorethan, 1,2-Dibromtetrachlorethan,

1,1,2,2-Tetrachlorethylen, 1-Chlor-1,2,2-trifluorethylen, 1-Fluor-1,2,2-trichlorethylen, Hexafluorpropen, Hexachlorcyclopentadien und Hexachlorpropen.

[0043] Am meisten bevorzugt zur Verwendung im Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorfluormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, Fluordichlormethan, Chlortrifluormethan, Fluortrichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, 2-Chlor-1,1,1-Trifluorethan, 1,1-Dichlor-2,2-difluorethan, 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan, Hexafluorethan, Hexachlorethan, Hexafluorpropylen, Hexachlorcyclopentadien und Hexachlorpropen.

[0044] Die halogenierten Kohlenwasserstoffe können einzeln oder als deren Mischungen verwendet werden.

[0045] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung irgendeines geeigneten Verfahrens, beispielsweise Lösung, Aufschlammung und Gasphase, durchgeführt werden. Ein besonders wünschenswertes Verfahren zur Produktion von Polyolefin-Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Gasphasen-Polymerisationsverfahren vorzugsweise unter Verwendung eines Fließbettreaktors. Diese Art Reaktor und Mittel zum Betreiben des Reaktors sind wohlbekannt und vollständig in den U.S. Patenten Nr. 3,709,853; 4,003,712; 4,011,382; 4,012,573; 4,302,566; 4,543,399; 4,882,400; 5,352,749; 5,541,270; dem kanadischen Patent Nr. 991 798 und dem belgischen Patent Nr. 839 380 beschrieben. Diese Patente offenbaren Gasphasen-Polymerisationsverfahren, in denen das Polymerisationsmedium entweder mechanisch gerührt oder durch den kontinuierlichen Strom des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels fluidisiert wird. Der gesamte Inhalt dieser Patente wird hierin durch Bezugnahme aufgenommen.

[0046] Allgemein kann das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung als kontinuierliches Gasphasen-Verfahren, wie ein Fließbett-Verfahren, bewirkt werden. Ein Fließbettreaktor zur Verwendung im Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst typisch eine Reaktionszone und eine sogenannte Geschwindigkeitsverringerungszone. Die Reaktionszone umfasst ein Bett aus wachsenden Polymerteilchen, gebildeten Polymerteilchen und einer geringeren Menge an Katalysatorteilchen, die durch den kontinuierlichen Strom des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels zur Abführung von Polymerisationswärme durch die Reaktionszone fluidisiert sind. Gegebenenfalls kann ein Teil der rezirkulierten Gase abgekühlt und komprimiert werden, um Flüssigkeiten zu bilden, welche die Wärmeabfuhrkapazität des zirkulierenden Gasstroms erhöhen, wenn er wieder in die Reaktionszone eingeführt wird. Eine geeignete Gasströmungsgeschwindigkeit kann leicht durch einfache Experimente bestimmt werden. Ergänzung von gasförmigem Monomer zu dem zirkulierenden Gasstrom geschieht mit einer Rate, die gleich der Rate ist, mit der teilchenförmiges Polymerprodukt und damit verbundenes Monomer aus dem Reaktor abgezogen werden, und die Zusammensetzung des Gases, das durch den Reaktor tritt, wird so eingestellt, dass eine im Wesentlichen Fließgleichgewichts-Gaszusammensetzung innerhalb der Reaktionszone aufrecht erhalten wird. Das Gas, das die Reaktionszone verlässt, wird durch die Geschwindigkeitsverringerungszone geleitet, in der mitgeschleppte Teilchen entfernt werden. Feinere mitgeschleppte Teilchen und Staub können in einem Zyklon und/oder Feinfilter entfernt werden. Das Gas wird durch einen Wärmeaustauscher geleitet, in dem die Polymerisationswärme abgeführt wird, in einem Kompressor komprimiert und dann wieder in die Reaktionszone zurückgeführt.

[0047] In mehr Einzelheit liegt die Reaktortemperatur des Fließbett-Verfahrens hierin bei etwa 30°C bis etwa 150°C. Im Allgemeinen wird die Reaktortemperatur bei der höchsten Temperatur betrieben, die möglich ist, wenn man die Sintertemperatur des Polymerprodukts in dem Reaktor berücksichtigt.

[0048] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist für die Produktion von Homopolymeren von Olefinen, insbesondere Ethylen, und/oder Copolymeren, Terpolymeren und dergleichen von Olefinen, insbesondere von Ethylen und mindestens einem oder mehreren anderen Olefin(en), geeignet. Bevorzugt sind die Olefine α -Olefine. Die Olefine können beispielsweise 2 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt zur Herstellung hierin durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Polyethylene. Derartige Polyethylene sind bevorzugt Homopolymere von Ethylen und Copolymere von Ethylen und mindestens einem α -Olefin, in denen der Ethylen-Gehalt mindestens etwa 50 Gew.-% der gesamten beteiligten Monomere beträgt. Beispielfähige Olefine, die hierin verwendet werden können, sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 4-Methylpent-1-en, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen und dergleichen. Ebenfalls hierin verwendbar sind Polyene, wie 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, 4-Vinylcyclohex-1-en, 1,5-Cyclooctadien, 5-Vinyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen, und Olefine, die in situ im Polymerisationsmedium gebildet werden. Wenn Olefine in situ im Polymerisationsmedium gebildet werden, kann die Bildung von Polyolefinen, die langkettige Verzweigungen enthalten, stattfinden.

[0049] Im Verfahren der Erfindung können die Katalysator-Komponenten auf jede in der Technik bekannte

Weise eingeführt werden. Beispielsweise können die Katalysator-Komponenten direkt in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen rieselfähigen Pulvers in das Polymerisationsmedium eingeführt werden. Die Katalysator-Komponenten können unter Bildung eines aktivierten Katalysators vor der Zugabe zu dem Polymerisationsmedium vorgemischt werden; die Komponenten können getrennt dem Polymerisationsmedium zugesetzt werden; oder die Komponenten können vorgemischt und dann mit einem oder mehreren Olefinen unter Bildung eines Vorpolymers in Kontakt gebracht werden und dann in Vorpolymer-Form dem Polymerisationsmedium zugesetzt werden. Wenn die Katalysator-Komponenten vor der Einführung in den Reaktor vorgemischt werden, kann jede Elektronendonator-Verbindung dem Katalysator zugesetzt werden, um das Maß der Aktivität des Katalysators zu steuern. Weiter können bei der Polymerisationsreaktion, die in Anwesenheit der Ziegler-Natta-Katalysatoren, wie oben beschrieben, durchgeführt wird, (eine) zusätzliche organometallische Cokatalysator-Verbindung(en) zugesetzt werden. Die zusätzliche organometallische Cokatalysator-Verbindung kann die gleiche wie oder eine andere als diejenige sein, die zur Bildung des Ziegler-Natta-Katalysators verwendet wird.

[0050] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird der oder die Cokatalysator(en) dem Polymerisationsmedium in irgendeiner Menge zugesetzt, die ausreicht, um die Produktion des gewünschten Ethylen/Olefin-Copolymers zu bewirken. Es wird bevorzugt, den oder die Cokatalysator(en) in einem Molverhältnis von Cokatalysator(en) zu Metallverbindung(en) der Olefin-Polymerisationskatalysatoren im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 1000 : 1 zu verwenden. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt das Molverhältnis von Cokatalysator(en) zu Metallkomponente(n) im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 100 : 1.

[0051] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird das Distickstoffmonoxid, das verwendet wird, um elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium zu verringern, auf irgendeine Weise zugesetzt. Beispielsweise kann das Distickstoffmonoxid dem vorgebildeten Katalysator, dem Vorpolymer während des Vorpolymerisationsschritts, dem vorgebildeten Vorpolymer und/oder dem Polymerisationsmedium zugesetzt werden. Das Distickstoffmonoxid kann gegebenenfalls mit dem Cokatalysator, falls verwendet, vorgemischt werden. Das Distickstoffmonoxid wird in einer ausreichenden Menge zugesetzt, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein Niveau zu verringern, das niedriger ist, als es in dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit der Verbindung auftreten würde. Es wird bevorzugt, das Distickstoffmonoxid dem Polymerisationsmedium in einer Menge im Bereich von etwa 1 ppm bis etwa 10000 ppm bezüglich Volumen einzuverleiben.

[0052] Wenn ein Gas-Fließbett-Verfahren zur Polymerisation des Olefins verwendet wird, kann es vorteilhaft sein, das Distickstoffmonoxid vor den Wärmeabfuhrmitteln, z. B. dem Wärmeaustauscher, zuzusetzen, um die Foulingrate des Wärmeabfuhrmittels zusätzlich zur Verringerung der elektrostatischen Ladung im Polymerisationsreaktor zu verringern.

[0053] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung kann der halogenierte Kohlenwasserstoff dem Polymerisationsmedium in irgendeiner ausreichenden Menge zugesetzt werden, um die Produktion des gewünschten Polyolefins zu bewirken. Es wird bevorzugt, den halogenierten Kohlenwasserstoff in einem Molverhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zu Metall-Komponente des Olefin-Polymerisationskatalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 einzuverleiben. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt das Molverhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zu Metall-Komponente im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 10 : 1.

[0054] Das Molekulargewicht des durch die vorliegende Erfindung erzeugten Polyolefins kann auf irgendeine bekannte Weise, beispielsweise durch Verwendung von Wasserstoff, gesteuert werden. Die Molekulargewichtssteuerung von Polyethylen kann beispielsweise durch eine Erhöhung des Schmelzindex (I_2) des Polymers belegt werden, wenn das Molverhältnis von Wasserstoff zu Ethylen in dem Polymerisationsmedium erhöht wird.

[0055] Jedes herkömmliche Additiv kann den durch die vorliegende Erfindung erhaltenen Polyolefinen zugesetzt werden. Beispiele für Additive umfassen Nukleierungsmittel, Wärmestabilisatoren, Antioxidantien vom Phenol-Typ, Schwefel-Typ und Phosphor-Typ, Schmiermittel, antistatische Mittel, Dispergiermittel, Kupferschädigungs-Inhibitoren, Neutralisationsmittel, Schäumungsmittel, Weichmacher, Schaumverhütungsmittel, Flammverzögerer, Vernetzungsmittel, Fließfähigkeitsverbesserer, wie Peroxide, Ultraviolettlicht-Absorptionsmittel, Lichtstabilisatoren, Witterungsstabilisatoren, Schweißfestigkeitsverbesserer, Gleitmittel, Antiblockingmittel, Beschlagsverhinderungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, natürliche Öle, synthetische Öle, Wachse, Füllstoffe und Kautschuk-Bestandteile.

[0056] Die Polyolefine, insbesondere Polyethylene, der vorliegenden Erfindung, können durch jedes in der Technik bekannte Verfahren zu Folien/Filmen gebildet werden. Beispielsweise können Folien/Filme durch die wohlbekannten Gießfolien-, Blasfolien- und Extrusionsbeschichtungs-Techniken erzeugt werden.

[0057] Weiter können die Polyolefine, insbesondere Polyethylene, durch irgendeine der wohlbekannten Techniken zu anderen Gegenständen, wie Formkörpern, gebildet werden.

[0058] Die Erfindung wird mit Bezug auf die folgenden Beispiele leichter verstanden. Es gibt natürlich viele andere Formen dieser Erfindung, die dem Fachmann ersichtlich werden, wenn die Erfindung vollständig offenbart worden ist, und man wird demgemäß anerkennen, dass diese Beispiele lediglich für den Zweck der Erläuterung angegeben sind und nicht auf irgendeine Weise als Beschränkung des Bereichs dieser Erfindung angesehen werden sollten.

Beispiele

[0059] In den folgenden Beispielen wurden die nachstehend aufgeführten Testverfahren bei der Bewertung der analytischen Eigenschaften der Polyolefine hierin verwendet.

- a) Die Dichte wird gemäß ASTM D-4883 aus einer Platte bestimmt, die gemäß ASTM D1928 hergestellt worden ist;
- b) der Schmelzindex (MI), I_2 , wird gemäß ASTM D-1238, Bedingung E, gemessen bei 190°C, bestimmt und als Dezigramm pro Minute mitgeteilt;
- c) der Hochlast-Schmelzindex (HLMi), I_{21} , wird gemäß ASTM D-1238, Bedingung F, gemessen beim 10,0-fachen des Gewichts, das im obigen Schmelzindex-Test (MI) verwendet wird, gemessen;
- d) das Schmelzflussverhältnis (MFR) = I_{21}/I_2 oder Hochlast-Schmelzindex/Schmelzindex;
- e) rückständiger Titan-Gehalt im Produkt. Der rückständige Titan-Gehalt im Produkt wird durch Röntgenstrahl-Fluoreszenzspektroskopie (XRF) unter Verwendung eines Philips Sequential X-Ray Spectrometer Model PW 1480 gemessen. Die Proben des zu bewertenden Polymers wurden zu einer kreisförmigen Platte mit einem Durchmesser von etwa 43 mm, um in den Probenhalter des Spektrometers zu passen, und einer Dicke von 3 bis 5 mm und mit einer glatten flachen Oberfläche pressgeformt. Die geformten Testprüflinge wurden dann in die XRF-Einheit gegeben, und die Röntgenstrahl-Fluoreszenz, die aus dem Titan in den Testprüflingen hervorging, wurde gemessen. Der rückständige Titan-Gehalt wurde auf der Grundlage einer Kalibrierungskurve bestimmt, die durch Messungen von Polyethylen-Kalibrierungsprüflingen erhalten wurde, welche eine bekannte Menge an Titan enthielten. Der rückständige Titan-Gehalt wird als Teile pro Million (ppm) relativ zu der Polymer-Matrix mitgeteilt.

[0060] Der in Beispiel 1 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wurde gemäß Beispiel 1-a der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt. Der Katalysator wurde in Vorpolymer-Form verwendet, die gemäß Beispiel 1-b der europäischen Patentanmeldung Nr. EP 0 703 246 A1 hergestellt wurde. Ein Vorpolymer, das etwa 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan enthielt, wurde so erhalten.

Polymerisationsverfahren

[0061] Das in Beispiel 1 hierin verwendete Polymerisationsverfahren wurde in einem Fließbettreaktor für die Gasphasen-Polymerisation durchgeführt, der aus einem vertikalen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,74 Metern und einer Höhe von 7 Metern bestand und auf dem eine Geschwindigkeitsverringerkammer angebracht war. Der Reaktor ist in seinem unteren Teil mit einem Fluidisierungsgitter und mit einer äußeren Leitung für Rückführgas versehen, welche das obere Ende der Geschwindigkeitsverringerkammer mit dem unteren Teil des Reaktors an einem Punkt unterhalb des Fluidisierungsgitters verbindet. Die Rückführleitung ist mit einem Kompressor für zirkulierendes Gas und einem Wärmeübertragungsmittel, wie einem Wärmeaustauscher, ausgestattet. Insbesondere speisen die Leitungen für die Zufuhr von Ethylen, 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandteile der gasförmigen Reaktionsmischung darstellen, die durch das Fließbett tritt, in die Rückführungsleitung ein. Über dem Fluidisierungsgitter enthält der Reaktor ein Fließbett, das aus einem Polyethylen-Pulver besteht, welches aus Teilchen mit einem Gewichtsmittel des Durchmessers von etwa 0,5 mm bis etwa 1,4 mm zusammengesetzt ist. Die gasförmige Reaktionsmischung, die Ethylen, Olefin-Comonomer, Wasserstoff, Stickstoff und geringere Mengen an anderen Komponenten enthält, fließt unter einem Druck im Bereich von etwa 280 psig bis etwa 300 psig mit einer aufsteigenden Fluidisierungsgeschwindigkeit, welche hierin als Fluidisierungsgeschwindigkeit bezeichnet wird, im Bereich von etwa 1,6 Fuß pro Sekunde bis etwa 2,1 Fuß pro Sekunde durch das Fließbett.

[0062] In Beispiel 1 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, wie oben beschrieben, in Vorpolymer-Form intermit-

tierend in den Reaktor eingeführt. Der genannte Katalysator enthielt Magnesium, Chlor und Titan. Die Vorpolymer-Form enthielt etwa 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan und eine solche Menge an Tri-n-octylaluminium (TnOA), dass das Molverhältnis Al/Ti etwa 1,1 : 1 betrug. Die Einführungsgeschwindigkeit des Vorpolymers in den Reaktor wurde so eingestellt, dass die gewünschte Produktionsrate erzielt wurde. Während der Polymerisation wurde der zusätzliche Cokatalysator, falls verwendet, kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung an einem Punkt eingeführt, der stromabwärts vom Wärmeübertragungsmittel angeordnet war. Die Einspeisungsgeschwindigkeit von zusätzlichem Cokatalysator wird als Molverhältnis Trialkylaluminium zu Titan (Al/Ti) ausgedrückt und ist als Verhältnis der Cokatalysator-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Trialkylaluminium pro Stunde) zu der Vorpolymer-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Titan pro Stunde) definiert. Eine Lösung von Chloroform (CHCl_3) in n-Hexan bei einer Konzentration von etwa 0,5 Gewichtsprozent wurde kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Einspeisungsgeschwindigkeit des fakultativen halogenierten Kohlenwasserstoffs wird als Molverhältnis CHCl_3 zu Titan (CHCl_3/Ti) ausgedrückt und ist als das Verhältnis der CHCl_3 -Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol CHCl_3 pro Stunde) zur Katalysator- oder Vorpolymer-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

[0063] Distickstoffmonoxid (N_2O) wurde, wenn es in den folgenden Beispielen verwendet wurde, verwendet, um die elektrostatische Ladung im Polymerisationsmedium zu verringern. Das gasförmige Distickstoffmonoxid wurde kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Konzentration an Distickstoffmonoxid im Polymerisationsmedium wird in der Einheit ppm bezüglich Volumen ausgedrückt.

[0064] Die elektrostatische Ladung des Fließbetts wurde durch einen Correflow Model 3400 Electrostatic Monitor (ESM) gemessen, welcher von Auburn International, Inc., Danvers, Massachusetts, geliefert wurde. Die elektrostatische Sonde wurde in dem vertikalen zylindrischen Abschnitt des Reaktors bei einer solchen Höhe installiert, dass sie innerhalb des Fließbetts aus Polymerteilchen vorlag. Die elektrostatische Sonde misst den Stromfluss zwischen dem Polymerisationsmedium und der Erde. Eine Verringerung der elektrostatischen Ladung ist als Verringerung der absoluten Größe des gemessenen Stroms und/oder als Verringerung der Veränderlichkeit des gemessenen Stroms definiert.

BEISPIEL 1

[0065] Die anfänglichen Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben. Der Polymerisationsreaktor war zur Produktion eines Copolymers von Ethylen und 1-Hexen mit einem Schmelzindex von 0,9 dg/min und einer Dichte von 0,920 g/cm³ ausgelegt. Die Menge an elektrostatischer Ladung wurde gemessen. Danach wurde Distickstoffmonoxid in einer Menge von 60 ppm bezüglich Volumen der Reaktorschleife zugesetzt. Trimethylaluminium wurde so zugesetzt, dass die Produktionsrate bei 160 Pfund pro Stunde aufrechterhalten wurde. Die Menge an elektrostatischer Ladung im Polymerisationsreaktor wurde gemessen, und es wurde gefunden, dass die Menge an elektrostatischer Ladung als Ergebnis des Zusatzes des Distickstoffmonoxids verringert wurde.

Tabelle 1: Anfängliche Reaktionsbedingungen von Beispiel 1

Reaktordruck (psig)	296
Reaktortemperatur (°C)	86
Fluidisierungsgeschwindigkeit (ft/s)	2,1
Fluidisierte Volumendichte (lb/ft ³)	16,1
Reaktor-Betthöhe (ft)	10,9

Ethylen (Mol%)	26
H ₂ /C ₂ (Molverhältnis)	0,145
C ₆ /C ₂ (Molverhältnis)	0,146
CHCl ₃ /Ti	0,04
Vorpolymergeschwindigkeit (lb/h)	0,8
Produktionsrate (lb/h)	160
Rückständiges Titan (ppm)	8,5
Dichte (g/cm ³)	0,920
Schmelzindex, I ₂ (dg/min)	0,6
Schmelzflussverhältnis (I ₂₁ /I ₂)	29

BEISPIEL 2

[0066] Dem Verfahren von Beispiel 1 wird gefolgt, mit den folgenden Ausnahmen. Der in Beispiel 2 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wird von Toho Titanium Company, Limited, unter dem Produktnamen THC-C erhalten. Der Katalysator ist ein Katalysator auf Titan-Basis, der auf Magnesiumchlorid getragen ist. Dieser Katalysator wird dem Polymerisationsmedium direkt zugesetzt. Trimethylaluminium wird dem Polymerisationsmedium als Cokatalysator zugesetzt. Die Katalysator-Zugabegeschwindigkeit und die Cokatalysator-Zugabegeschwindigkeit werden so angepasst, dass etwa 200 Pfund Polymerprodukt pro Stunde mit einem rückständigen Titan-Gehalt von etwa 1 ppm erzeugt werden.

[0067] Weiter werden das C₆/C₂- und das H₂/C₂-Molverhältnis so angepasst, dass ein Ethylen/1-Hexen-Copolymer mit einem Ziel-Schmelzindex von etwa 0,6 dg/min und einer Ziel-Dichte von etwa 0,920 g/cm² erzeugt wird.

[0068] Die Menge an elektrostatischer Ladung in dem Polymerisationsreaktor wird gemessen. Danach wird dem Polymerisationsmedium Distickstoffmonoxid zugesetzt, und es wird erwartet, dass die Menge an elektrostatischer Ladung verringert wird.

BEISPIEL 3

[0069] Es wird dem Verfahren von Beispiel 1 gefolgt, mit den folgenden Ausnahmen. Der in Beispiel 3 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wird von Grace Davison, Baltimore, Maryland unter dem Produktnamen XPO-5021 erhalten. Der Katalysator ist ein Katalysator auf Titan-Basis, der auf Siliciumdioxid getragen ist. Dieser Katalysator wird dem Polymerisationsmedium direkt zugesetzt. Triethylaluminium wird dem Polymerisationsmedium als Cokatalysator zugesetzt. Die Katalysator-Zugabegeschwindigkeit und die Cokatalysator-Zugabegeschwindigkeit werden so eingestellt, dass etwa 200 Pfund Polymerprodukt pro Stunde mit einem rückständigen Titan-Gehalt von etwa 1 ppm erzeugt werden.

[0070] Weiter werden das C₆/C₂- und das H₂/C₂-Molverhältnis so eingestellt, dass ein Ethylen/1-Hexen-Copolymer mit einem Ziel-Schmelzindex von etwa 0,6 dg/min und einer Ziel-Dichte von etwa 0,920 g/cm³ erzeugt wird.

[0071] Die Menge an elektrostatischer Ladung in dem Polymerisationsreaktor wird gemessen. Danach wird Distickstoffmonoxid zu dem Polymerisationsmedium gegeben, und es wird erwartet, dass die Menge an elektrostatischer Ladung verringert wird.

[0072] Aus den Polyolefinen der vorliegenden Erfindung können Folien hergestellt werden.

[0073] Gegenstände, wie Formkörper, können ebenfalls aus den Polyolefinen der vorliegenden Erfindung

hergestellt werden.

[0074] Es sollte klar verstanden werden, dass die hierin beschriebenen Formen der Erfindung lediglich erläuternd sind und nicht den Bereich der Erfindung beschränken sollen. Die vorliegende Erfindung schließt alle Abwandlungen ein, die in den Bereich der folgenden Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation eines Olefins und/oder eines Olefins und mindestens eines anderen Olefins oder mehrerer anderer Olefine, umfassend, dass man unter Polymerisationsbedingungen in einem Polymerisationsmedium, in dem elektrostatische Ladung anwesend ist, das Olefin und/oder das Olefin und das mindestens eine oder die mehreren andere(n) Olefin(e) mit mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, der eine Komponente umfasst, die mindestens ein Übergangsmetall umfasst, und einem Kokatalysator, der mindestens eine organometallische Verbindung umfasst, und Distickstoffmonoxid (N_2O) in Kontakt bringt, wobei das Distickstoffmonoxid in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein Niveau zu verringern, das niedriger ist, als man es in Abwesenheit des Distickstoffmonoxids erhalten würde.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das mindestens eine Übergangsmetall aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und/oder 10 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert, ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, in dem das Übergangsmetall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium, Eisen, Chrom, Nickel und deren Mischungen besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, in dem das Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium und deren Mischungen besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Metall der mindestens einen organometallischen Verbindung aus den Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und/oder 14 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert, ausgewählt ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, in dem die mindestens eine organometallische Verbindung die Formel



oder Mischungen derselben aufweist,

in der

X Wasserstoff, Halogen oder Mischungen von Halogenen, die aus Fluor, Chlor, Brom und Iod ausgewählt sind, ist,

n im Bereich von 0 bis 2 liegt,

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

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

7. Verfahren nach Anspruch 5, in dem die organometallische Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Trialkylaluminium-Verbindungen, Dialkylaluminiumhalogeniden und Alkylaluminiumsesquihalogeniden besteht.

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

9. Verfahren nach Anspruch 8, in dem das Trialkylaluminium aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Trimethylaluminium und Triethylaluminium besteht.

10. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend die Anwesenheit von mindestens einem Elektronendo-

nor.

11. Verfahren nach Anspruch 10, in dem Tetrahydrofuran ein Elektronendonator ist.
12. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend die Anwesenheit von mindestens einem halogenierten Kohlenwasserstoff.
13. Verfahren nach Anspruch 12, in dem Chloroform ein halogenierter Kohlenwasserstoff ist.
14. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend die Anwesenheit von mindestens einem Elektronendonator und mindestens einem halogenierten Kohlenwasserstoff.
15. Verfahren nach Anspruch 14, in dem der Cokatalysator Trimethylaluminium ist, der Elektronendonator Tetrahydrofuran ist und der halogenierte Kohlenwasserstoff Chloroform ist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, in dem das Übergangsmetall Titan ist.
17. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Distickstoffmonoxid in dem Polymerisationsmedium in einer Menge im Bereich von etwa 1 ppm bis etwa 10000 ppm bezüglich Volumen anwesend ist.
18. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Gasphase sind.
19. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Lösungsphase sind.
20. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Aufschlämmungsphase sind.
21. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das mindestens eine Olefin Ethylen ist.
22. Verfahren zur Verringerung von elektrostatischer Ladung in einem Polymerisationsmedium, in dem elektrostatische Ladung anwesend ist, welches umfasst, dass man unter Polymerisationsbedingungen mindestens ein oder mehrere Olefin(e) mit mindestens einem Ziegler-Natta-Katalysator, der eine Komponente umfasst, die mindestens ein Übergangsmetall umfasst, und einem Cokatalysator, der mindestens eine organometallische Verbindung umfasst, und Distickstoffmonoxid (N_2O) in Kontakt bringt, wobei das Distickstoffmonoxid in einer Menge anwesend ist, die ausreicht, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein Niveau zu verringern, das niedriger ist, als man es in Abwesenheit des Distickstoffmonoxids erhalten würde.
23. Verfahren nach Anspruch 22, in dem das mindestens eine Übergangsmetall aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und/oder 10 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert, ausgewählt ist.
24. Verfahren nach Anspruch 23, in dem das Übergangsmetall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium, Eisen, Chrom, Nickel und deren Mischungen besteht.
25. Verfahren nach Anspruch 24, in dem das Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium und deren Mischungen besteht.
26. Verfahren nach Anspruch 22, in dem das Metall der mindestens einen organometallischen Verbindung aus den Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und/oder 14 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert, ausgewählt ist.
27. Verfahren nach Anspruch 26, in dem die mindestens eine organometallische Verbindung die Formel X_nER_{3-n} oder Mischungen derselben aufweist, in der X Wasserstoff, Halogen oder Mischungen von Halogenen, die aus Fluor, Chlor, Brom und Iod ausgewählt sind, ist, n im Bereich von 0 bis 2 liegt,

E ein Element aus der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente ist und
R eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 100 Kohlenstoffatome und 0 bis 10 Sauerstoffatome enthält und durch eine Kohlenstoff- oder Sauerstoffbindung mit dem Element der Gruppe 13 verbunden ist.

28. Verfahren nach Anspruch 26, in dem die organometallische Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Trialkylaluminium-Verbindungen, Dialkylaluminiumhalogeniden und Alkylaluminiumsesquihalogeniden besteht.

29. Verfahren nach Anspruch 28, in dem das Trialkylaluminium aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Triisohexylaluminium, Tri-2-methylpentylaluminium, Tri-n-octylaluminium besteht, das Dialkylaluminiumhalogenid aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dibutylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid besteht, und das Alkylaluminiumsesquihalogenid aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ethylaluminiumsesquichlorid, n-Butylaluminiumsesquichlorid und Isobutylaluminiumsesquichlorid besteht.

30. Verfahren nach Anspruch 29, in dem das Trialkylaluminium aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Trimethylaluminium und Triethylaluminium besteht.

31. Verfahren nach Anspruch 22, weiter umfassend die Anwesenheit von mindestens einem Elektronendonator.

32. Verfahren nach Anspruch 31, in dem Tetrahydrofuran ein Elektronendonator ist.

33. Verfahren nach Anspruch 22, weiter umfassend die Anwesenheit von mindestens einem halogenierten Kohlenwasserstoff.

34. Verfahren nach Anspruch 33, in dem Chloroform ein halogenierter Kohlenwasserstoff ist.

35. Verfahren nach Anspruch 22, weiter umfassend die Anwesenheit von mindestens einem Elektronendonator und mindestens einem halogenierten Kohlenwasserstoff.

36. Verfahren nach Anspruch 35, in dem der organometallische Cokatalysator Trimethylaluminium ist, der Elektronendonator Tetrahydrofuran ist und der halogenierte Kohlenwasserstoff Chloroform ist.

37. Verfahren nach Anspruch 36, in dem das Übergangsmetall Titan ist.

38. Verfahren nach Anspruch 22, in dem das Distickstoffmonoxid in dem Polymerisationsmedium in einer Menge im Bereich von etwa 1 ppm bis etwa 10000 ppm bezüglich Volumen anwesend ist.

39. Verfahren nach Anspruch 22, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Gasphase sind.

40. Verfahren nach Anspruch 22, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Lösungsphase sind.

41. Verfahren nach Anspruch 22, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Aufschlämmungsphase sind.

42. Verfahren nach Anspruch 22, in dem das mindestens eine Olefin Ethylen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen