



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 28 969 T2 2006.06.14

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 194 459 B1

(51) Int Cl.⁸: C08F 10/00 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 28 969.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/24233

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 954 976.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/000691

(86) PCT-Anmeldetag: 14.10.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 04.01.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.04.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 14.12.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 14.06.2006

(30) Unionspriorität:

141141 P	25.06.1999	US
386546	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; STUART,
Kingsley, Richard, Longview, US

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN FÜR DIE POLYMERISATION VON OLEFINEN; POLYOLEFINE, UND FILME UND
DARAUS HERGESTELLTE GEGENSTAENDE

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 eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der Nutzung eines Metallocen-Katalysators zur Polymerisation von Olefinen mit engeren Molekulargewichtsverteilungs(MWD)-Werten. Darüber hinaus betrifft die Erfindung neue Polyolefine und daraus hergestellte Folien und Erzeugnisartikel.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyolefine sind im Fachbereich allgemein bekannt. Zum Beispiel sind Polyethylen und Interpolymere von Ethylen allgemein bekannt und bei vielen Anwendungen brauchbar. Insbesondere besitzen Interpolymere von Ethylen, ebenfalls bekannt als Copolymeren, Terpolymeren und dergleichen von Ethylen, Eigenschaften, welche sie von anderen Polyethylenpolymeren unterscheiden, wie verzweigten Ethylenhomopolymeren, allgemein als LDPE (Polyethylen niedriger Dichte) bezeichnet. Gewisse dieser Eigenschaften wurden von Anderson et al., US-Patent Nr. 4 076 698, beschrieben.

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

[0004] Metallocen-Katalysatoren sind für die Polymerisation und Interpolymerisation von Olefinen wie Ethylen bekannt. Metallocen-Katalysatoren umfassen mindestens eine Übergangsmetallkomponente mit mindestens einem Rest, der aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsolan, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran gewählt ist, und mindestens eine Co-Catalysator-Komponente. Typische organometallische Co-Katalysatoren sind Alkylaluminioxane, wie Methylaluminioxan, und Bor enthaltende Verbindungen, wie Tris(perfluorphenyl)boron und Salze von Tetrakis(perfluorphenyl)borat.

[0005] Die Metallocen-Katalysatoren können auf einen inerten porösen teilchenförmigen Träger geträgt sein.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst das Polymerisieren mindestens eines Olefins in Gegenwart mindestens eines Metallocen-Katalysators, umfassend mindestens eine Übergangsmetallkomponente mit mindestens einem Rest, der aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsolan, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran gewählt ist, und mindestens eine Co-Catalysator-Komponente, und eine ausreichende Menge mindestens einer spezifizierten Verbindung, um ein Olefin-Homopolymer oder -Interpolymer mit einer engeren Molekulargewichtsverteilung als ein Olefin-Homopolymer oder -Interpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung, das in Abwesenheit der hinzugesetzten Verbindung erhalten wird, um mehr als das zweifache zu erhalten. Die spezifizierte Verbindung, die dem Polymerisationsverfahren hinzugesetzt wird, wird aus folgendem gewählt:
einem anorganischen Oxid von Germanium, Zinn und Blei; und
Mischungen davon.

[0007] Ebenfalls wird ein Verfahren zum Verengen der Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren, das mindestens ein oder mehrere Olefin(e) umfasst, bereitgestellt, umfassend das Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen von mindestens einem oder mehreren Olefin(en) mit mindestens einem Metallocen-Katalysator, umfassend mindestens eine Übergangsmetallverbindung mit mindestens einem Rest, der gewählt ist aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsolan, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran, und mindestens eine Co-Katalysator-Komponente, und mindestens einer der spezifizierten Verbindungen, wobei die spezifizierte Verbindung in einer ausreichenden Menge vorhanden ist, so dass die Molekulargewichtsverteilung des resultierenden polymeren Produkts schmäler ist, als dies in Abwe-

senheit der spezifizierten Verbindung erhältlich wäre. Die Spezifizierten sind obenstehend aufgelistet.

[0008] Alle Erwähnungen hierin in bezug auf Elemente von Gruppen des Periodensystems der Elemente werden in bezug auf das Periodensystem der Elemente gemacht, wie es in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985, veröffentlicht ist. In diesem Format werden die Gruppen mit 1 bis 18 bezeichnet.

[0009] Bei der Durchführung des neuen Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls ein oder mehrere Elektronendonoren und/oder ein oder mehrere halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen hinzugesetzt werden.

[0010] Ebenfalls umfasst die vorliegende Erfindung neue Polyolefin-Homopolymere und -Copolyre. Ferner umfasst die vorliegende Erfindung Folien und Erzeugnissartikel, die aus den neuen Polyolefin-Homopolymeren und -Copolymeren gemacht sind.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Polymerisieren mindestens eines Olefins in Gegenwart mindestens eines Metallocen-Katalysators, umfassend mindestens eine Übergangsmetallkomponente mit mindestens einem Rest, der aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsyl, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran gewählt ist, und mindestens eine Co-Catalysator-Komponente, und eine ausreichende Menge mindestens einer spezifizierten Verbindung, um ein Olefin-Homopolymer oder -Copolymer zu erhalten, dadurch gekennzeichnet, dass es eine engere Molekulargewichtsverteilung (MWD) als ein Olefin-Homopolymer oder -Interpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung um mehr als das zweifache aufweist, das in Abwesenheit der hinzugesetzten Verbindung erhalten wird.

[0012] Ebenfalls wird ein Verfahren zum Verengen der Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren, das mindestens ein oder mehrere Olefin(e) umfasst, bereitgestellt, umfassend das Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen von mindestens einem oder mehreren Olefin(en) mit mindestens einem Metallocen-Katalysator, umfassend mindestens eine Übergangsmetallkomponente mit mindestens einem Rest, der gewählt ist aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsyl, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran, und mindestens eine Co-Katalysator-Komponente, und mindestens einer der spezifizierten Verbindungen, wobei die spezifizierte Verbindung in einer ausreichenden Menge vorhanden ist, so dass die Molekulargewichtsverteilung des resultierenden polymeren Produkts schmäler ist, als dies in Abwesenheit der spezifizierten Verbindung erhältlich wäre. Die Spezifizierten sind obenstehend aufgelistet.

[0013] Die Polymerisation von dem mindestens einen Olefin hierin kann unter Verwendung eines beliebigen geeigneten Verfahrens durchgeführt werden. Zum Beispiel kann eine Polymerisation in Suspension, in Lösung, oder in Gasphasen-Medien angewandt werden. Alle diese Polymerisationsverfahren sind im Fachbereich allgemein bekannt.

[0014] Ein besonders wünschenswertes Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Gasphasen-Polymerisationsverfahren. Dieser Typ an Reaktor und Gerätschaft zum Betrieb des Polymerisationsreaktors sind allgemein bekannt und vollständig in den US-Patenten Nrn. 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, worin die Polymerisationszone entweder mechanisch bewegt oder durch den kontinuierlichen Fluss des gasförmigen Monomeren und Verdünnungsmittels fluidisiert wird. Der gesamte Inhalt dieser Patente ist hierin durch den Bezug darauf einbezogen.

[0015] Im allgemeinen kann das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung als ein kontinuierliches Gasphasenverfahren, wie als ein Wirbelbettverfahren, ausgeführt werden. Ein Wirbelbettreaktor zur Verwendung in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst typischerweise eine Reaktionszone und eine sogenannte Geschwindigkeitsreduktionszone. Die Reaktionszone umfasst ein Bett aus wachsenden Polymerteilchen, gebildeten Polymerteilchen und einer kleinen Menge an Katalysatorteilchen, fluidisiert durch den kontinuierlichen Fluss vom gasförmigen Monomer und Verdünnungsmittel, um Polymerisationswärme durch die Reaktionszone zu entfernen. Wahlfrei können einige der rezirkulierten Gase gekühlt und komprimiert werden,

um Flüssigkeiten zu bilden, welche die Wärmeentfernungs kapazität des zirkulierenden Gasstromes erhöhen, wenn es der Reaktionszone zurückgeführt wird. Eine geeignete Rate des Gasstromes kann leicht durch ein einfaches Experiment bestimmt werden. Wiederauffüllung von gasförmigem Monomer bei dem zirkulierenden Gasstrom liegt bei einer Rate entsprechend der Rate, mit der teilchenförmiges Polymerprodukt und damit assoziiertes Monomer von dem Reaktor abgezogen werden, und die Zusammensetzung des durch den Reaktor geleiteten Gases wird so eingestellt, dass im wesentlichen eine gasförmige Steady-State-Zusammensetzung innerhalb der Reaktionszone aufrechterhalten wird. Das die Reaktionszone verlassende Gas wird der Geschwindigkeitsreduktionszone zugeführt, wo mitgerissene Teilchen entfernt werden. Feinere mitgerissene Teilchen und Staub können in einem Zyklon und/oder feinen Filter entfernt werden. Das Gas wird durch einen Wärmeaustauscher geleitet, wo die Polymerisationswärme entfernt wird, in einem Kompressor komprimiert und dann der Reaktionszone rückgeführt.

[0016] Genauer gesagt, liegt die Reaktortemperatur des hierin beschriebenen Fluidbettverfahrens im Bereich von etwa 30°C bis etwa 150°C. Im Allgemeinen wird die Reaktortemperatur bei der höchsten Temperatur betrieben, welche möglich ist, wobei die Sintertemperaturen des Polymerproduktes innerhalb des Reaktors berücksichtigt werden.

[0017] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist zur Polymerisation von mindestens einem oder mehreren Olefinen geeignet. Die Olefine können zum Beispiel 2 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Eingeschlossen hierin sind Homopolymere, Copolymeren, Terpolymeren und dergleichen der monomeren Olefineinheiten. Besonders bevorzugt zur Herstellung hierin durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Polyethylenen. Solche Polyethylenen sind als Homopolymere von Ethylen und Interpolymere von Ethylen und mindestens einem Alpha-Olefin definiert, wobei der Ethylengehalt mindestens etwa 50 Gew.-% der gesamten involvierten Monomere entspricht. Beispielhafte Alpha-Olefine, welche hierin verwendet werden können, sind Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen und dergleichen. Ebenfalls nutzbar hierin sind nicht-konjugierte Diene und Olefine, welche in situ im Polymerisationsmedium gebildet werden. Wenn Olefine in situ im Polymerisationsmedium gebildet werden, kann die Bildung von Polyethylenen, die langkettige Verzweigungen enthalten, auftreten.

[0018] Die Polymerisationsreaktion der vorliegenden Erfindung wird in Gegenwart von mindestens einem Metallocen-Katalysator durchgeführt. In dem Verfahren der Erfindung kann der Katalysator in einer im Fachbereich bekannten Weise eingeführt werden. Zum Beispiel kann der Katalysator direkt in einen Wirbelbettreaktor in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen frei fließenden Pulvers eingeführt werden. Der Katalysator kann ebenfalls in Form eines deaktivierten Katalysators oder in Form eines Präpolymeren, das durch Kontaktieren des Katalysators mit einem oder mehreren Olefinen in Gegenwart eines Co-Katalysators erhalten wird, verwendet werden.

[0019] Metallocen-Katalysatoren sind in der Industrie allgemein bekannt und bestehen aus mindestens einer Übergangsmetallkomponente und mindestens einer Co-Katalysatorkomponente. Die Übergangsmetallkomponente des Metallocen-Katalysators umfasst eine Verbindung mit mindestens einem Rest, gewählt aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsöl, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran, und mindestens einem Übergangsmetall. Vorzugsweise ist der Rest ein substituiertes oder unsubstituiertes Cyclopentadienyl. Das Übergangsmetall wird aus den Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente gewählt. Beispieldhaft für solche Übergangsmetalle sind Scandium, Titan, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und dergleichen, und Mischungen davon. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Übergangsmetall aus den Gruppen 4, 5 oder 6 gewählt, wie zum Beispiel Titan, Zirconium, Hafnium, Vanadium und Chrom, und in einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall Titan oder Zirconium oder Mischungen davon.

[0020] Die Co-Katalysatorkomponente des Metallocen-Katalysators kann jede beliebige Verbindung, oder Mischung davon sein, welche die Übergangsmetallkomponente(n) des Metallocen-Katalysators bei der Olefinpolymerisation aktivieren kann. Typischerweise ist der Co-Katalysator ein Alkylaluminoxan, wie zum Beispiel Methylaluminoxan (MAO) und Aryl substituiertes Bor enthaltende Verbindungen, wie zum Beispiel Tris(perfluorophenyl)boran und die Salze von Tetrakis(perfluorophenyl)borat.

[0021] Es gibt viele Referenzen, welche Metallocen-Katalysatoren detailliert beschreiben. Zum Beispiel sind Metallocen-Katalysatoren in den US-Patenten Nr. 4 564 647; 4 752 597; 5 106 804; 5 132 380; 5 227 440; 5 296 565; 5 324 800; 5 331 071; 5 332 706; 5 350 723; 5 399 635; 5 466 766; 5 468 702; 5 474 962; 5 578 537

und 5 863 853 beschrieben. Der gesamte Inhalt dieser Patente ist hierin durch den Bezug darauf einbezogen.

[0022] Die hierin beschriebenen Metallocen-Katalysatoren schließen ebenfalls Katalysatorsysteme ein, wie $[\text{CH}_5\text{H}_5\text{B-OEt}]_2\text{ZrCl}_2$, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{TiCl}_3$, $[\text{PC}_4\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me})_2\text{NCMe}_3]\text{ZrCl}_2$, $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{Si}(\text{Me})_2\text{NCMe}_3]\text{TiCl}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_7)\text{ZrCl}_2$.

[0023] Die hierin beschriebenen Metallocen-Katalysatoren können in das Verfahren der vorliegenden Erfindung in einer beliebigen Weise eingeführt werden. Zum Beispiel können die Katalysatorkomponenten direkt in das Polymerisationsmedium in Form einer Lösung, einer Aufschämmung oder eines trockenen frei fließenden Pulvers eingeführt werden. Die Übergangsmetallkomponente(n) und die Co-Katalysatorkomponente(n) des Metallocen-Katalysators können vorgemischt werden, um einen aktivierte Katalysator zu bilden, und zwar vor der Zugabe zum Polymerisationsmedium, oder die Komponenten können separat dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden, oder die Komponenten können vorgemischt werden und dann mit einem oder mehreren Olefinen kontaktiert werden, um ein Präpolymer zu bilden, und dann können sie dem Polymerisationsmedium in Präpolymerform hinzugesetzt werden. Wenn die Katalysatorkomponenten vor der Einführung in den Reaktor vorgemischt werden, kann jede beliebige Elektronendonatorverbindung den Katalysator hinzugeben werden, um den Grad der Aktivität des Katalysators zu regulieren.

[0024] Eine beliebige oder alle der Komponenten des Metallocen-Katalysators können auf einem Träger getragen werden. Der Träger kann beliebiges teilchenförmiges organisches oder anorganisches Material sein. Vorzugsweise sollte die Trägerpartikelgröße nicht größer als etwa 200 Mikrometer im Durchmesser sein. Die am meisten bevorzugte Teilchengröße des Trägermaterials kann leicht durch ein Experiment bestimmt werden. Vorzugsweise sollte der Träger eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 200 Mikrometer im Durchmesser, stärker bevorzugt von 10 bis 150 Mikrometern und am meisten bevorzugt von 20 bis 100 Mikrometern besitzen.

[0025] Beispiele für geeignete anorganische Träger schließen Metalloxide, Metallhydroxide, Metallhalogenide oder andere Metallsalze wie Sulfate, Carbonate, Phosphate, Nitrate und Silikate ein. Beispielhaft für anorganische Träger, die zur Verwendung hierin geeignet sind, sind Verbindungen der Metalle der Gruppen 1 und 2 des Periodensystems der Elemente, wie Salze von Natrium oder Kalium und Oxide oder Salze von Magnesium oder Calcium, zum Beispiel die Chloride, Sulfate, Carbonate, Phosphate oder Silikate von Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium, und die Oxide oder Hydroxide zum Beispiel von Magnesium oder Calcium. Ebenfalls geeignet zur Verwendung sind anorganische Oxide wie Silica, Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirconiumoxid, Chromoxid, Boroxid, silanisiertes Silica, Silicahydrogele, Silicaxerogele, Silicaaerogele und gemischte Oxide wie Talksorten, Silica/Chromoxid, Silica/Chromoxid/Titanoxid, Silica/Aluminiumoxid, Silica/Titanoxid, Silica/Magnesiumoxid, Silica/Magnesiumoxid/Titanoxid, Aluminiumphosphatgele, Silicacogele und dergleichen. Die anorganischen Oxide können kleine 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, welche mindestens eine Komponente enthalten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus MgCl_2 , SiO_2 , Al_2O_3 oder Mischungen davon, und zwar als eine Hauptkomponente sind bevorzugt.

[0026] Beispiele für geeignete organische Träger schließen Polymere, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Interpolymere von Ethylen und Alpha-Olefinen, Polystyren, funktionalisiertes Polystyren, Polyamide und Polyester, ein.

[0027] Der hierin beschriebene Metallocen-Katalysator kann mittels jedes beliebigen Verfahrens hergestellt werden, welches im Fachbereich bekannt ist. Der Katalysator kann in Form einer Lösung, einer Aufschämmung oder eines trockenen frei fließenden Pulvers vorliegen. Die Menge an verwendetem Metallocen-Katalysator ist dergestalt, dass sie ausreichend ist, um die Herstellung der gewünschten Menge des Olefinpolymeren oder Interpolymeren zu ermöglichen.

[0028] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird der bzw. werden die Co-Katalysatoren dem Polymerisationsmedium in einer Menge hinzugesetzt, die ausreicht, um die Produktion des gewünschten Olefinpolymeren oder Interpolymeren zu bewirken. Es ist bevorzugt, den bzw. die Co-Katalysatoren in einem Molverhältnis von Co-Katalysator(en) zur Übergangsmetallkomponente(n) des Metallocen-Katalysators im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 10 000 : 1 zu verwenden. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt das Molverhältnis von Co-Katalysator(en) zur Übergangsmetallkomponente(n) im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 1 000 : 1.

[0029] Optional kann jedwede organometallische Verbindung bzw. Verbindungen dem Polymerisationsmedium in Ergänzung zu dem hierin verwendeten Metallocen-Katalysator hinzugesetzt werden. Die organometalli-

schen Verbindungen können für mannigfaltige Zwecke hinzugesetzt werden, wie als Katalysatoraktivitätsmodifiziermittel, Teilchenmorphologie-Reguliermittel und/oder Mediatoren der elektrostatischen Ladung. Bevorzugt zur Verwendung hierin sind Organoaluminiumverbindungen wie Trialkylaluminiumarten, Dialkylaluminiumhalogenide, Alkylaluminiumdihalogenide und Alkylaluminiumsesquihalogenide. Beispielhaft für solche Verbindungen sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Triisohexylaluminium, Tri-2-methylpentylaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-decylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dibutylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid und Diethylaluminiodid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Butylaluminiumdichlorid, Isobutylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdibromid und Ethylaluminiumdiiodid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, n-Butylaluminiumsesquichlorid, Isobutylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquifluorid, Ethylaluminiumsesquibromid, Ethylaluminiumsesquiiodid und Mischungen davon.

[0030] Die mindestens eine oder die mindestens mehreren organometallischen Verbindungen, sofern verwendet, können dem Polymerisationsmedium in einer beliebigen Weise hinzugesetzt werden. Zum Beispiel kann die organometallische Verbindungen bzw. können die organometallischen Verbindungen direkt in das Polymerisationsmedium eingeführt werden oder mit der spezifizierten Verbindung vor der Zugabe zum Polymerisationsmedium vorgemischt werden. Die Menge an organometallischer(n) Verbindung(en), die dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt wird, ist jedwede Menge, welche geeignet ist, um den gewünschten Zweck zu erreichen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Molverhältnis der organometallischen Verbindung(en) zu der spezifizierten Verbindung im Bereich von etwa 100 : 1 bis etwa 1 : 1.

[0031] Die Polymerisationsreaktion wird in Gegenwart einer spezifizierten Verbindung durchgeführt, die aus Folgenden gewählt wird. Es ist wesentlich, dass die spezifizierte Verbindung in einer Menge verwendet wird, die ausreichend ist, um zur Herstellung von Polyolefinen zu führen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie eine Molekulargewichtsverteilung besitzen, die um das Zweifache enger als die Molekulargewichtsverteilung von Polyolefinen ist, die in Abwesenheit der Verwendung von der spezifizierten Verbindung in der spezifizierten Menge erhalten werden.

[0032] Die Verbindungen, welche in Mengen verwendet werden, die wirksam sind, um die Molekulargewichtsverteilung (MWD) der Polyolefine des vorliegenden Verfahrens zu verengen, sind wie folgt:
Eine Verbindung, die ein Element der Gruppe 14 (Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn und Blei) enthält, gewählt aus dem Folgenden:
Ein anorganisches Oxid von Germanium, Zinn und Blei, wie GeO, GeO₂, SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃ und Pb₃O₄; und
Mischungen davon.

[0033] Wenn die spezifizierte Verbindung eine Flüssigkeit oder ein Feststoff bei einer Atmosphäre Druck und bei 20°C ist, ist es bevorzugt, die spezifizierte Verbindung in einem Molverhältnis von spezifizierter Verbindung zur Übergangsmetallkomponente(n) des Metallocen-Katalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 einzubringen. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform, wenn die spezifizierte Verbindung eine Flüssigkeit oder ein Feststoff ist, liegt das Molverhältnis der spezifizierten Verbindung zur Übergangsmetallkomponente(n) im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 50 : 1. Wenn die spezifizierte Verbindung ein Gas bei einer Atmosphäre Druck und bei 20°C ist, ist es bevorzugt, die gasförmige Komponente bei einer Konzentration in dem Polymerisationsmedium im Bereich von etwa 1 ppm, bezogen auf das Volumen, bis etwa 10 000 ppm, bezogen auf das Volumen, einzubringen. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt die Konzentration der gasförmigen Verbindung in dem Polymerisationsmedium im Bereich von etwa 1 ppm, bezogen auf das Volumen, bis etwa 1 000 ppm, bezogen auf das Volumen.

[0034] Bei der Durchführung der Polymerisationsreaktion des vorliegenden Verfahrens können andere herkömmliche Additive, welche im Allgemeinen bei Verfahren zur Polymerisierung von Olefinen verwendet werden, hinzugesetzt werden. Speziell können jedweder halogenierte Kohlenwasserstoff und/oder Elektronendonator(en) hinzugesetzt werden.

[0035] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung kann der optionale halogenierte Kohlenwasserstoff dem Polymerisationsmedium in jedweder Menge hinzugesetzt werden, die ausreichend ist, um die Herstellung des gewünschten Polyolefins zu bewirken. Es ist bevorzugt, den halogenierten Kohlenwasserstoff in einem Molverhältnis von halogenierten Kohlenwasserstoff zur Metallkomponente des Metallocen-Katalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 ein zu bringen. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt das Molverhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zur Metallkompo-

nente im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 10 : 1.

[0036] Es werden hierin ebenfalls neue Polyethylenen bereitgestellt. Diese Polyethylenen sind Homopolymere von Ethylen und Copolymeren von Ethylen und mindestens einem oder mehreren Alpha-Olefinen mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, wobei das Ethylen mindestens etwa 50 Gew.-% der gesamten involvierten Monomere umfasst.

[0037] Jedwedes herkömmliche Additiv kann den Olefinpolymeren und -Interpolymeren der vorliegenden Erfindung hinzugesetzt werden. Beispiele für die Additive schließen Nukleierungsmittel, Wärmestabilisatoren, Antioxidationsmittel vom Phenol-Typ, Schwefel-Typ und Phosphor-Typ, Schmiermittel, antistatische Mittel, Dispergiermittel, Kupferschädigungs inhibitoren, Neutralisierungsmittel, Schäumungsmittel, Weichmacher, gegen Schäumung wirkende Mittel, Flammenverzögerungsmittel, Vernetzungsmittel, die Fließfähigkeit verbessende Mittel wie Peroxide, Ultraviolettspektrometrieabsorptionsmittel, Lichtstabilisatoren, Verwitterungsstabilisatoren, Schweißfestigkeitsverbesserer, Gleitmittel, gegen Blocking wirkende Mittel, gegen Nebelbildung bzw. Schleierbildung wirkende Mittel, Farbstoffe, Pigmente, natürliche Öle, synthetische Öle, Wachse, Füllstoffe und Kautschukbestandteile ein.

Veranschaulichende Beispiele

[0038] In den folgenden Beispielen wird die Molekulargewichtsverteilung (MWD), das Verhältnis von Mw/Mn der Olefinpolymere und -Interpolymere mit einem Wassergelpermeationschromatographen der Serie 150C, ausgestattet mit Ultrastyrogel-Säulen und einem Brechungsindexdetektor, bestimmt. Die Betriebstemperatur des Instrumentes wurde auf 140°C eingestellt, das Elutionslösungsmittel war o-Dichlorbenzol, die Kalibrierungsstandards schlossen 10 Polystyrole mit genau bekanntem Molekulargewicht im Bereich von einem Molekulargewicht von 1 000 bis zu einem Molekulargewicht von 1,3 Millionen und ein Polyethylenstandard, NBS 1475, ein.

[0039] Das hierin in den Beispielen 1–12 angewandte Polymerisationsverfahren wird in einem Wirbelbettreaktor zur Gasphasenpolymerisation verwendet, bestehend aus einem vertikalen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,74 Metern und einer Höhe von 7 Metern und verbunden mit einer Geschwindigkeitsreduktionskammer. Der Reaktor ist in seinem unteren Bereich mit einem Fluidisierungsgitter und mit einer externen Leitung für Recyclinggas versehen, welche den oberen Teil der Geschwindigkeitsreduktionskammer mit dem unteren Teil des Reaktors an einem Punkt unterhalb des Fluidisierungsgitters verbindet. Die Recyclingleitung ist mit einem Kompressor für zirkulierendes Gas und einer Wärmetransfervorrichtung wie einem Wärmeaustauscher ausgestattet. Insbesondere führen die Leitungen zur Zufuhr von Ethylen, einem Olefin wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandteile der gasförmigen Reaktionsmischung, die durch das Wirbelbett geleitet wird, in die Recyclingleitung. Oberhalb des Fluidisierungsgitters enthält der Reaktor ein Wirbelbett, was aus einem Polyethylenpulver aus Teilchen mit einem gewichtsmittleren Durchmesser von etwa 0,5 mm bis etwa 1,4 mm. Die gasförmige Reaktionsmischung, welche Ethylen, Olefincomonomer, Wasserstoff, Stickstoff und kleinere Mengen von anderen Komponenten enthält, strömt durch das Wirbelbett unter einem Druck im Bereich von etwa 280 psig bis etwa 300 psig mit einer abnehmenden Fluidisierungsgeschwindigkeit, die hierin als Fluidisierungsgeschwindigkeit bezeichnet wird, und zwar im Bereich von etwa 1,6 Fuß pro Sekunde bis etwa 2,0 Fuß pro Sekunde.

[0040] Wenn eine flüssige Komponente verwendet wird, um die Molekulargewichtsverteilung zu verengen, wird die flüssige Verbindung kontinuierlich in die Leitung zum Recycling der gasförmigen Reaktionsmischung als eine Lösung, zum Beispiel in n-Hexan, n-Pantan, Isopantan oder 1-Hexen, bei einer Konzentration von etwa 1 Gew.-% eingeführt.

[0041] Wenn eine gasförmige Verbindung verwendet wird, um die Molekulargewichtsverteilung zu verengen, wird zum Beispiel die gasförmige Verbindung N₂O kontinuierlich in die Leitung zum Recyceln der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt.

BEISPIEL 1

[0042] Das Polymerisationsverfahren wird wie oben beschrieben durchgeführt. Die hierin verwendeten Olefine sind Ethylen und 1-Hexen. Wasserstoff wird verwendet, um das Molekulargewicht zu regulieren. Der Metallocen-Katalysator umfasst Bis(1-butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid und Methylalumininoxan, geträgt auf Silica. Es kann ein Interpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von mehr als 2 hergestellt werden.

[0043] Die Molekulargewichtsverteilung (MWD) des Ethylen/1-Hexen-Interpolymeren wird erwartungsgemäß gesenkt, und zwar als ein Ergebnis der Einbringung von Distickstoffmonoxid (N_2O) in das Polymerisationsmedium.

BEISPIELE 2–6

[0044] Das Verfahren von Beispiel 1 wird mit der Ausnahme nachvollzogen, dass anstelle von 1-Hexen die folgenden Comonomere verwendet werden:

Beispiel 2	Propylen,
Beispiel 3	1-Buten,
Beispiel 4	1-Penten,
Beispiel 5	4-Methylpent-1-en,
Beispiel 6	1-Octen.

[0045] In jedem der obigen Beispiele 2–6 wird erwartet, dass die Molekulargewichtsverteilung des Ethylen/Olefin-Interpolymeren mit einer Molekulargewichtsverteilung von mehr als zwei als ein Ergebnis der Einbringung des Distickstoffmonoxids in das Polymerisationsmedium gesenkt wird.

BEISPIELE 7–11

[0046] Das Verfahren von Beispiel 1 wird mit der Ausnahme nachvollzogen, dass der geträgte Metallocen-Katalysator mit den folgenden von Silica getragenen Metallocen-Katalysatoren ersetzt wird:

Beispiel 7	Bis(1-butyl-3-methylcyclopentadienyl)dimethylzirconium und Tris(perfluorphenyl)boran,
Beispiel 8	Bis(1-butyl-3-methylcyclopentadienyl)dimethylzirconium und Triphenylmethyliumtetrakis-(perfluorphenyl)borat,
Beispiel 9	(tert-Butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandimethyl und Triphenylmethyliumtetrakis(perfluorphenyl)borat,
Beispiel 10	(tert-Butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandimethyl und Tris(perfluorphenyl)boran,
Beispiel	(tert-Butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandimethyl und Methylalumininoxan.

[0047] In jedem der obigen Beispiele 7–11 wurde erwartet, dass die Molekulargewichtsverteilung des Ethylen/Olefin-Interpolymeren mit einer Molekulargewichtsverteilung von mehr als zwei ein Ergebnis der Einbringung des Distickstoffmonoxids in das Polymerisationsmedium gesenkt wird.

BEISPIEL 12

[0048] Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme nachvollzogen, dass Trimethylaluminium in Ergänzung zu dem Metallocen-Katalysator dem Polymerisationsverfahren hinzugesetzt wurde.

[0049] Folien können aus den Ethylen/Olefin-Interpolymeren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden.

[0050] Artikel, wie geformte Gegenstände, können ebenfalls aus den Ethylen/Olefin-Interpolymeren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden.

[0051] Es sollte deutlich verstanden werden, dass die Formen der hierin beschriebenen Erfindung nur veranschaulichend sind und nicht den Umfang der Erfindung beschränken sollen. Die vorliegende Erfindung schließt alle Modifikationen ein, welche in den Umfang der folgenden Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Polymerisieren mindestens eines oder mehrerer Olefin(e), umfassend das Kontaktieren,

unter Polymerisationsbedingungen, des mindestens einen oder der mehreren Olefin(e) mit mindestens einem Metallocen-Katalysator, umfassend mindestens eine Übergangsmetallkomponente mit mindestens einem Rest, der aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsol, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran gewählt ist, und mindestens eine Co-Katalysator-Komponente, und einer Verbindung, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem anorganischen Oxid von Germanium, Zinn und Blei; wobei die Verbindung in einer ausreichenden Menge vorhanden ist, so dass die Molekulargewichtsverteilung des resultierenden polymeren Produkts schmäler ist, als dies in Abwesenheit der Verbindung erhältlich wäre.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das/die Metall(e) der mindestens einen Übergangsmetallkomponente gewählt wird/werden aus den Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei das Metall gewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Zirkonium und Mischungen davon.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Metallocen-Katalysator auf einem Träger getragen wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, ferner umfassend das Zusetzen eines halogenierten Kohlenwasserstoffs zu dem Polymerisationsmedium.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, ferner umfassend das Zusetzen mindestens einer oder mehrerer organometallischen Verbindungen zu dem Polymerisationsmedium.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die organometallische Verbindung eine Organoaluminiumverbindung ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Verbindung bei 1 Atmosphäre Druck und bei 20°C eine Flüssigkeit oder ein Feststoff ist und in dem Polymerisationsmedium in einem Molverhältnis von Verbindung zu Übergangsmetallkomponente(n) des Metallocen-Katalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 vorhanden ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Verbindung bei 1 Atmosphäre Druck und bei 20°C ein Gas ist und in dem Polymerisationsmedium in einer Menge im Bereich von etwa 1 Vol.-ppm bis etwa 10 000 Vol.-ppm vorhanden ist.

10. Verfahren zum Verengen der Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren, umfassend mindestens ein oder mehrere Olefin(e), umfassend das Kontaktieren, unter Polymerisationsbedingungen, des mindestens einen oder der mehreren Olefin(e) mit mindestens einem Metallocen-Katalysator, umfassend mindestens eine Übergangsmetallverbindung mit mindestens einem Rest, der gewählt ist aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsol, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran, und mindestens eine Co-Katalysator-Komponente, und einer Verbindung, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem anorganischen Oxid von Germanium, Zinn und Blei; wobei die Verbindung in einer ausreichenden Menge vorhanden ist, so dass die Molekulargewichtsverteilung des resultierenden polymeren Produkts schmäler ist, als dies in Abwesenheit der Verbindung erhältlich wäre.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das/die Metall(e) der mindestens einen Übergangsmetallkomponente gewählt wird/werden aus den Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei das Metall gewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Zirkonium und Mischungen davon.

13. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei der Metallocen-Katalysator auf einem Träger getragen wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 10, ferner umfassend das Zusetzen eines halogenierten Kohlenwasserstoffs zu dem Polymerisationsmedium.

15. Verfahren gemäß Anspruch 10, ferner umfassend das Zusetzen mindestens einer oder mehrerer organometallischen Verbindungen zu dem Polymerisationsmedium.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei die organometallische Verbindung eine Organoaluminiumverbindung ist.

17. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die Verbindung bei 1 Atmosphäre Druck und bei 20°C eine Flüssigkeit oder ein Feststoff ist und in dem Polymerisationsmedium in einem Molverhältnis von Verbindung zu Übergangsmetallkomponente(n) des Metallocen-Katalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 vorhanden ist.

18. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die Verbindung bei 1 Atmosphäre Druck und bei 20°C ein Gas ist und in dem Polymerisationsmedium in einer Menge im Bereich von etwa 1 Vol.-ppm bis etwa 10 000 Vol.-ppm vorhanden ist.

19. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei den Polymerisationsbedingungen um die Gasphase handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen