



(10) **DE 102 17 841 B4** 2016.02.04

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 17 841.0**  
(22) Anmeldetag: **22.04.2002**  
(43) Offenlegungstag: **07.11.2002**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **04.02.2016**

(51) Int Cl.: **C08F 255/02** (2006.01)  
**C08F 4/645** (2006.01)  
**C08F 10/02** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
**01-124732 23.04.2001 JP**

(73) Patentinhaber:  
**Mitsui Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:  
**HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte  
PartmbB, 81925 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Tsutsui, Toshiyuki, Yamaguchi, JP; Yashiki,  
Tsuneo, Yamaguchi, JP; Funabara, Yasuo,  
Ichihara, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>32 41 999</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>691 30 490</b>	<b>T2</b>
<b>DE</b>	<b>696 00 154</b>	<b>T2</b>

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung, Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung und aus den Teilchen der Ethylenpolymer-Zusammensetzung erhaltene Folie**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung, umfassend:

(I) einen Schritt des Polymerisierens von Ethylen oder Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen zur Herstellung eines Ethylenpolymers (i) mit einem  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von nicht mehr als 30 Gew.-% und einer Grenzviskosität  $[\eta]$  vom wenigstens 1,5-fachen der Grenzviskosität des folgenden Ethylenpolymers (ii) und im Bereich von 1 bis 12 dl/g und

(II) einen Schritt des Polymerisierens von Ethylen oder Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen zur Herstellung eines Ethylenpolymers (ii) mit einem  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% und einer Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,3 bis 3 dl/g,

wobei die Schritte (I) und (II) einen Ethylen-Polymerisationskatalysator verwenden, der eine feste Titan-Katalysatorkomponente enthält, die durch Kontaktieren von (a) einer flüssigen Magnesium-Verbindung mit (b) einer flüssigen Titan-Verbindung in Gegenwart von (c) einer Organosilicium-Verbindung erhalten wird,

worin der Schritt (II) in Gegenwart des im Schritt (I) erhaltenen Ethylenpolymers (i) durchgeführt wird oder der Schritt (I) in Gegenwart des im Schritt (II) erhaltenen Ethylenpolymers (ii) durchgeführt wird, um eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit einer Grenzviskosität  $[\eta]$  von 1 bis 6 dl/g und einer Dichte von nicht weniger als 0,94 g/cm<sup>3</sup> herzustellen.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung, Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung und eine aus den Teilchen der Ethylenpolymer-Zusammensetzung erhaltene Folie. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit ausgezeichneter Teilchenmorphologie, welches das Polymerisieren von Ethylen mit hoher Aktivität durch eine zweistufige Polymerisation unter Verwendung eines spezifischen Katalysators umfaßt, Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung, die eine ausgezeichnete Teilchenmorphologie haben, kaum Sinterung erleiden und in der Lage sind, sich effizient nachfolgenden Verfahren zu unterziehen, und eine aus den Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung erhaltene Folie mit geringer Dickenvariation und ausgezeichneter Reißfestigkeit.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Ethylenpolymere, wie Homopolyethylen, ein lineares Ethylenpolymer niedriger Dichte (LLDPE) und ein Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer, sind ausgezeichnet in Transparenz, mechanischer Festigkeit etc., und sie werden daher weithin für Folien und dgl. verwendet.

**[0003]** Zur Herstellung solcher Ethylenpolymere sind bislang verschiedene Verfahren bekannt, und es ist bekannt, daß die Ethylenpolymere mit hoher Polymerisationsaktivität durch die Verwendung eines Ziegler-Katalysators, der eine aus Titan, Magnesium, einem Halogen und gegebenenfalls einem Elektronendonator zusammengesetzte Titan-Katalysatorkomponente enthält, als Polymerisationskatalysator hergestellt werden können. Es ist ebenfalls bekannt, daß speziell wenn eine feste Titan-Katalysatorkomponente, die aus einer Halogenhaltigen Magnesium-Verbindung, die als eine flüssige Verbindung hergestellt wird, einer flüssigen Titan-Verbindung und einem Elektronendonator erhalten wird, als Titan-Katalysatorkomponente verwendet wird, die Ethylenpolymere mit hoher Aktivität hergestellt werden können.

**[0004]** Falls es daneben möglich wird, Ethylen und ein  $\alpha$ -Olefin mit viel höherer Aktivität in der Herstellung der Ethylenpolymere zu polymerisieren, wird nicht nur die Produktivität gesteigert, sondern wird ebenfalls die Menge des Katalysatorrestes, bezogen auf das Polymer, insbesondere die Halogenmenge, verringert, und daher können Probleme wie das Formenrosten im Formverfahren gelöst werden. Aus diesem Grund ist ein Verfahren zur Herstellung eines Ethylenpolymers, in dem Ethylen und ein  $\alpha$ -Olefin mit viel höherer Aktivität polymerisiert werden können, erwünscht.

**[0005]** Als ein Verfahren zum Polymerisieren von Ethylen mit hoher Aktivität wurde kürzlich z. B. ein Verfahren vorgeschlagen, in dem ein Ethylen-Polymerisationskatalysator verwendet wird, der eine feste Titan-Katalysatorkomponente enthält, die durch Kontaktieren einer flüssigen Magnesium-Verbindung, einer flüssigen Titan-Verbindung und einer Organosilicium-Verbindung ohne aktiven Wasserstoff erhalten wird (JP-OS Nr. 328514/1997), oder ein Verfahren, in dem ein Olefin-Polymerisationskatalysator verwendet wird, der eine Aluminium-Verbindung, ausgewählt aus einem Reaktionsprodukt aus Aluminosiloxan, Aluminiumalkyl und Calixaren und einem Reaktionsprodukt aus Aluminiumalkyl und Cyclodextrin, eine Halogen-haltige Magnesium-Verbindung und eine Titan-Verbindung enthält (JP-OS Nr. 53612/1998), und die Herstellung von Polymeren mit ausgezeichneter Teilchenmorphologie unter Verwendung dieser Katalysatoren wurde vorgeschlagen.

**[0006]** Unter solchen Umständen ist die Einrichtung eines Verfahrens zur effizienteren Herstellung eines Ethylenpolymers in industrieller Weise sehr erwünscht. Direkt nach der Polymerisation wird ein Ethylenpolymer gewöhnlich in Form eines Pulvers erhalten, unabhängig vom Polymerisationstyp, wie Aufschlammungspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation, und es ist wünschenswert, ein Ethylenpolymer mit ausgezeichneter Fließfähigkeit, das keine feinen pulverförmigen Teilchen enthält und eine ausgezeichnete Teilchenmorphologie besitzt, und zwar ein Ethylenpolymer mit einer engen Teilchengrößenverteilung, herzustellen. Das Ethylenpolymer mit ausgezeichneter Teilchenmorphologie hat verschiedene Vorteile, wie den Vorteil, daß es als solches ohne Pelletisierung verwendet werden kann, abhängig vom Zweck. Zusätzlich ist die Entwicklung eines Ethylenpolymers, das kaum Klebrigkeit bei hohen Temperaturen besitzt, d. h. kaum Sintern erleidet, sehr erwünscht.

## Aufgabe der Erfindung

**[0007]** Die vorliegende Erfindung wurde unter solchen Umständen wie oben beschrieben gemacht, und es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung bereitzustellen, in dem Ethylen und ein  $\alpha$ -Olefin mit hoher Aktivität polymerisiert werden können und eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit ausgezeichneter Teilchenmorphologie, die kaum Sintern erleidet und eine ausgezeichnete Formbarkeit hat, wirksam hergestellt werden kann. Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Formbarkeit aufweisen, kaum Sintern erleiden und eine kleine Teilchengrößenverteilung haben, und eine aus den Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung erhaltene Folie mit geringer Dickenvariation und ausgezeichneter Reißfestigkeit bereitzustellen.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0008]** Das Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung gemäß der Erfindung ist ein Verfahren, welches umfaßt:

(I) einen Schritt des Polymerisierens von Ethylen oder Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin mit 3-20 Kohlenstoffatomen zur Herstellung eines Ethylenpolymers (i) mit einem  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von nicht mehr als 30 Gew.-% und einer Grenzviskosität  $[\eta]$  von wenigstens dem 1,5-fachen der Grenzviskosität des folgenden Ethylenpolymers (ii) und im Bereich von 1 bis 12 dl/g und

(II) einen Schritt des Polymerisierens von Ethylen oder Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin mit 3-20 Kohlenstoffatomen zur Herstellung eines Ethylenpolymers (ii) mit einem  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% und einer Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,3 bis 3 dl/g,

wobei die Schritt (I) und (II) einen Ethylen-Polymerisationskatalysator verwenden, der eine feste Titan-Katalysatorkomponente enthält, die durch Kontaktieren (a) einer flüssigen Magnesium-Verbindung mit (b) einer flüssigen Titan-Verbindung in Gegenwart von (c) einer Organosilicium-Verbindung wird, worin der Schritt (II) in Gegenwart des in Schritt (I) erhaltenen Ethylenpolymers (i) durchgeführt wird oder der Schritt (I) in Gegenwart des in Schritt (II) erhaltenen Ethylenpolymers (ii) durchgeführt wird, um eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit einer Grenzviskosität in  $[\eta]$  von 1 bis 6 dl/g und einer Dichte von nicht weniger als 0,94 g/cm<sup>3</sup> herzustellen.

**[0009]** Im Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung gemäß der Erfindung werden der Schritt (I) und der Schritt (II) bevorzugt durch Aufschlammungspolymerisation durchgeführt.

**[0010]** Die Teilchen der Ethylenpolymer-Zusammensetzung gemäß der Erfindung werden durch das obige Verfahren hergestellt, umfassen eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit einer Schmelzflußgeschwindigkeit, gemessen bei 190°C gemäß ASTM D 1238E, von 0,0001 bis 0,5 g/10 min und einer Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ) von 20 bis 45 und haben:

einen Teilchengrößen-Verteilungsindex, bestimmt durch die folgende Formel, von 1,1 bis 2,0,

$$\text{Teilchengrößen-Verteilungsindex} = \sqrt{\text{Polymer-D}_{84} / \text{Polymer-D}_{16}}$$

worin Polymer-D<sub>16</sub> der Teilchendurchmesser ist, der erhalten wird, wenn 16 Gew.-% der ganzen Teilchen der Ethylenpolymer-Zusammensetzung gesiebt werden können, und Polymer-D<sub>84</sub> der Teilchendurchmesser ist, der erhalten wird, wenn 84 Gew.-% der ganzen Teilchen der Ethylenpolymer-Zusammensetzung gesiebt werden können,

eine Schüttdichte von 0,30 bis 0,45 g/ml und

einen Fließfähigkeitsindex von 45 bis 90.

**[0011]** Wenn die durch die Erfindung erhaltenen Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung zur Folienverwendung eingesetzt werden, hat die resultierende Folie eine geringe Dickenvariation und ausgezeichnete Reißfestigkeit.

**[0012]** Die erfindungsgemäße Folie wird aus den Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung erhalten und hat eine geringe Dickenvariation und ausgezeichnete Reißfestigkeit.

## Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0013]** Das Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung, die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung und die aus den Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung erhaltene Folie gemäß der Erfindung werden nachfolgend im Detail beschrieben.

**[0014]** Die Bedeutung des hier verwendeten Begriffs "Polymerisation" ist nicht auf "Homopolymerisation" beschränkt, sondern kann "Copolymerisation" einschließen. Ebenfalls ist die Bedeutung des hier verwendeten Begriffs "Polymer" nicht auf "Homopolymer" beschränkt, sondern kann "Copolymer" einschließen.

## Verfahren zur Herstellung der Ethylenpolymer-Zusammensetzung

**[0015]** Im Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung gemäß der Erfindung wird ein Ethylen-Polymerisationskatalysator eingesetzt, der eine spezifische feste Titan-Katalysatorkomponente enthält.

## (A) Feste Titan-Katalysatorkomponente

**[0016]** Der Ethylen-Polymerisationskatalysator zur Verwendung in der Erfindung enthält eine feste Titan-Katalysatorkomponente, die durch Kontaktieren (a) einer flüssigen Magnesium-Verbindung mit (b) einer flüssigen Titan-Verbindung in Gegenwart von (c) einer Organosilicium-Verbindung erhalten wird.

**[0017]** Die zur Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente verwendeten Bestandteile werden nachfolgend beschrieben.

## (a) Flüssige Magnesium-Verbindung

**[0018]** Die zur Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente zur Verwendung in der Erfindung verwendete Magnesium-Verbindung ist eine flüssige Magnesium-Verbindung, und wenn die Magnesium-Verbindung fest ist, wird sie vor der Verwendung in eine Flüssigkeit umgewandelt. Als Magnesium-Verbindung ist eine Magnesium-Verbindung mit Reduktionsfähigkeit (a-1) oder eine Magnesium-Verbindung ohne Reduktionsfähigkeit (a-2) einsetzbar.

## (a-1) Magnesium-Verbindung mit Reduktionsfähigkeit

**[0019]** Die Magnesium-Verbindung mit Reduktionsfähigkeit ist z. B. eine durch die folgende Formel dargestellte Organomagnesium-Verbindung:



worin n eine Zahl aus  $0 \leq n < 2$  ist, R Wasserstoff, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Cycloalkyl-Gruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, wenn n 0 ist, zwei von R gleich oder verschieden sein können, und X ein Halogen ist.

**[0020]** Beispiele für die Organomagnesium-Verbindungen mit Reduktionsfähigkeit schließen Dialkylmagnesium-Verbindungen, wie Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dipropylmagnesium, Dibutylmagnesium, Diamylmagnesium, Dihexylmagnesium, Didecylmagnesium, Octylbutylmagnesium und Ethylbutylmagnesium; Alkylmagnesiumhalogenide, wie Ethylmagnesiumchlorid, Propylmagnesiumchlorid, Butylmagnesiumchlorid, Hexylmagnesiumchlorid und Amylmagnesiumchlorid; Alkylmagnesiumalkoxide, wie Butylethoxymagnesium, Ethylbutoxymagnesium und Octylbutoxymagnesium; und Butylmagnesiumhydrid ein.

## (a-2) Magnesium-Verbindung ohne Reduktionsfähigkeit

**[0021]** Beispiele für die Magnesium-Verbindungen ohne Reduktionsfähigkeit schließen ein: Magnesiumhalogenide, wie Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, Magnesiumjodid und Magnesiumfluorid; Alkoxymagnesiumhalogenide, wie Methoxymagnesiumchlorid, Ethoxymagnesiumchlorid, Isopropoxymagnesiumchlorid, Butoxymagnesiumchlorid und Octoxymagnesiumchlorid; Aryloxymagnesiumhalogenide, wie Phenoxymagnesiumchlorid und Methylphenoxymagnesiumchlorid; Alkoxymagnesium-Verbindungen, wie Ethoxymagnesium, Isopropoxymagnesium, Butoxymagnesium, n-Octoxymagnesium und 2-Ethylhexoxymagnesium;

Aryloxymagnesium-Verbindungen, wie Phenoxymagnesium und Dimethylphenoxymagnesium;  
Carbonsäuresalze von Magnesium, wie Magnesiumlaurat und Magnesiumstearat;  
Magnesiummetall; und  
Magnesiumhydrat.

**[0022]** Die Magnesium-Verbindung ohne Reduktionsfähigkeit (a-2) kann eine aus der Magnesium-Verbindung mit Reduktionsfähigkeit (a-1) stammende Verbindung oder eine während der Herstellung der Katalysatorkomponente abgeleitete Verbindung sein. Um die Magnesium-Verbindung ohne Reduktionsfähigkeit (a-2) aus der Magnesium-Verbindung mit Reduktionsfähigkeit (a-1) abzuleiten, muß die Magnesium-Verbindung mit Reduktionsfähigkeit (a-1) nur mit z. B. einer Verbindung mit einer OH-Gruppe oder einer reaktiven Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, wie einem Alkohol, einem Keton, einem Ester, einem Ether oder einer Siloxan-Verbindung, oder mit einer Halogenhaltigen Verbindung, wie einer Halogen-haltigen Silan-Verbindung, einer Halogen-haltigen Aluminium-Verbindung oder einem Säurehalogenid, kontaktiert werden.

**[0023]** In der vorliegenden Erfindung kann die Magnesium-Verbindung ohne Reduktionsfähigkeit (a-2) aus der Magnesium-Verbindung mit Reduktionsfähigkeit (a-1) unter Verwendung der später beschriebenen Organosilicium-Verbindung (c) abgeleitet werden. In diesem Fall können die Magnesium-Verbindungen in Kombination aus zwei oder mehreren Arten verwendet werden.

**[0024]** Die Magnesium-Verbindung kann ein Komplexsalz oder ein Doppelsalz mit einer Verbindung eines von Magnesium verschiedenen Metalls sein, wie Aluminium, Zink, Bor, Beryllium, Natrium oder Kalium, z. B. mit der später beschriebenen Organoaluminium-Verbindung, oder kann als Mischung mit der Verbindung des obigen Metalls verwendet werden.

**[0025]** Als flüssige Magnesium-Verbindung, die zur Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente verwendet wird, ist ebenfalls eine andere Magnesium-Verbindung als die oben beschriebenen einsetzbar. In der resultierenden festen Titan-Katalysatorkomponente ist die Magnesium-Verbindung jedoch bevorzugt in Form einer Halogen-haltigen Magnesium-Verbindung vorhanden. Falls daher eine Magnesium-Verbindung verwendet wird, die kein Halogen enthält, ist es bevorzugt, die Magnesium-Verbindung mit einer Halogen-haltigen Verbindung während des Verlaufs der Herstellung zu kontaktieren.

**[0026]** Von den obigen Verbindungen sind Magnesium-Verbindungen ohne Reduktionsfähigkeit (a-2) bevorzugt, und von diesen sind Halogen-haltige Magnesium-Verbindungen besonders bevorzugt. Vor allem wird bevorzugt Magnesiumchlorid, Alkoxymagnesiumchlorid oder Aryloxymagnesiumchlorid eingesetzt.

**[0027]** Wenn die Magnesium-Verbindung fest ist, kann sie zu einer Flüssigkeit durch die Verwendung eines Elektronendonors (d-1) in der Erfindung umgewandelt werden. Beispiele für die hier einsetzbaren Elektronendonoren (d-1) schließen Alkohole, Carbonsäuren, Aldehyde, Amine und Metallsäureester ein.

**[0028]** Beispiele für die Alkohole schließen aliphatische Alkohole ein, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Methylpentanol, 2-Ethylbutanol, Heptanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecylalkohol, Octadecylalkohol, Undecenol, Oleylalkohol, Stearylalkohol und Ethylenglycol; alicyclische Alkohole, wie Cyclohexanol und Methylcyclohexanol; aromatische Alkohole, wie Benzylalkohol, Methylbenzylalkohol, Isopropylbenzylalkohol,  $\alpha$ -Methylbenzylalkohol,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzylalkohol, Phenylethylalkohol, Cumylalkohol, Phenol, Cresol, Xylenol, Ethylphenol, Propylphenol, Nonylphenol und Naphthol; Alkoxygruppen-haltige Alkohole, wie n-Butylcellosolve, Ethylcellosolve und 1-Butoxy-2-propanol; und Halogen-haltige Alkohole, wie Trichlormethanol, Trichlorethanol und Trichlorhexanol.

**[0029]** Beispiele für die bevorzugt verwendeten Carbonsäuren schließen jene mit 7 oder mehr Kohlenstoffatomen ein, wie Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Nonylsäure und Undecylensäure.

**[0030]** Beispiele für die bevorzugt verwendeten Aldehyde schließen jene mit 7 oder mehr Kohlenstoffatomen ein, wie Caprylaldehyd, 2-Ethylhexylaldehyd, Undecylaldehyd, Benzaldehyd, Toluinaldehyd und Naphthaldehyd.

**[0031]** Beispiele für die bevorzugt verwendeten Amine schließen jene mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen ein, wie Heptylamin, Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin und Laurylamin.

**[0032]** Beispiele für die Metallsäureester schließen Tetraethoxytitan, Tetra-n-propoxytitan, Tetra-i-propoxytitan, Tetrabutoxytitan, Tetrahexoxytitan, Tetrabutoxyzirkonium und Tetraethoxyzirkonium ein. In den Metallsäu-

reestern sind die später als Organosilicium-Verbindungen ohne aktiven Wasserstoff (c-1) beschriebenen Kiesel säureester nicht eingeschlossen.

**[0033]** Diese Elektronendonoren (d-1) können in Kombination aus zwei oder mehreren Arten verwendet werden und können in Kombination mit dem später beschriebenen Elektronendonator (d), der von den oben beschriebenen verschieden ist, verwendet werden. Darunter werden Alkohole und Metallsäureester bevorzugt eingesetzt, und Alkohole mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen werden besonders bevorzugt eingesetzt.

**[0034]** Wenn die Magnesium-Verbindung zu einer Flüssigkeit durch die Verwendung des Elektronendonors (d-1) umgewandelt wird, wird der Elektronendonator mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen als Elektronendonator (d-1) in einer Menge von gewöhnlich nicht weniger als ca. 1 mol, bevorzugt 1 bis 40 mol, besonders bevorzugt 1,5 bis 12 mol, auf Basis von 1 mol der Magnesium-Verbindung, verwendet. Der Elektronendonator mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen als Elektronendonator (d-1) wird in einer Menge von gewöhnlich nicht weniger als ca. 15 mol auf Basis von 1 mol der Magnesium-Verbindung verwendet.

**[0035]** Beim Kontakt der festen Magnesium-Verbindung mit dem Elektronendonator (d-1) kann ein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für die Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel schließen aliphatische Kohlenwasserstoffe ein, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Dodecan, Tetradecan und Kerosin; alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cyclooctan und Cyclohexen; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol und Cymol; und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Kohlenstofftetrachlorid, Dichlorethan, Dichlorpropan, Trichlorethylen und Chlorbenzol.

**[0036]** Wenn ein aromatischer Kohlenwasserstoff als Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel verwendet wird und ein Alkohol als Elektronendonator (d-1) verwendet wird, muß der Alkohol nur in der zuvor als Menge für den Elektronendonator mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen beschriebenen Menge verwendet werden, unabhängig vom Typ (Anzahl der Kohlenstoffatome) des Alkohols, wodurch die Magnesium-Verbindung aufgelöst werden kann. Wenn ein aliphatischer Kohlenwasserstoff und/oder ein alicyclischer Kohlenwasserstoff verwendet wird, wird der Alkohol als Elektronendonator (d-1) in der oben genannten Menge gemäß der Anzahl der Kohlenstoffatome verwendet.

**[0037]** In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, eine flüssige Magnesium-Verbindung (a) zu verwenden, die durch Kontaktieren der festen Magnesium-Verbindung mit dem Elektronendonator (d-1) im Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel hergestellt wird. Um die feste Magnesium-Verbindung im Elektronendonator (d-1) aufzulösen, wird allgemein ein Verfahren verwendet, das das Kontaktieren der festen Magnesium-Verbindung mit dem Elektronendonator (d-1), bevorzugt in Gegenwart eines Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels, und anschließendes Erwärmen des Kontaktprodukts nach Bedarf umfaßt. Diese Kontaktierung wird bei einer Temperatur von gewöhnlich 0 bis 300°C, bevorzugt 20 bis 180°C, besonders bevorzugt 50 bis 150°C, für einen Zeitraum von ca. 15 Minuten bis 15 Stunden, bevorzugt ca. 30 Minuten bis 10 Stunden, durchgeführt.

#### (b) Flüssige Titan-Verbindung

**[0038]** Als flüssige Titan-Verbindung wird besonders bevorzugt eine vierwertige Titan-Verbindung eingesetzt. Die vierwertige Titan-Verbindung ist z. B. eine durch die folgende Formel dargestellte Verbindung:



worin R eine Kohlenwasserstoff-Gruppe ist, X ein Halogenatom ist und  $0 \leq g \leq 4$  ist.

**[0039]** Beispiele für solche Verbindungen schließen ein:

Titantetrahalogenide wie  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$  und  $\text{TiI}_4$ ;

Alkoxytitantrihalogenide, wie  $\text{Ti(OCH}_3)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$  und  $\text{Ti(O-iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$ ;

Dialkoxytitanidihalogenide, wie  $\text{Ti(OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ ;

Trialkoxytitanmonohalogenide, wie  $\text{Ti(OCH}_3)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$  und  $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ ; und

Tetraalkoxytitan-Verbindungen, wie  $\text{Ti(OCH}_3)_4$ ,  $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti(O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$  und  $\text{Ti(O-2-Ethylhexyl)}_4$ .

**[0040]** Darunter sind Titantetrahalogenide bevorzugt, und Titantetrachlorid ist besonders bevorzugt.

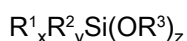
**[0041]** Diese Titan-Verbindungen können in Kombination aus zwei oder mehreren Arten verwendet werden. Die Titan-Verbindung kann verwendet werden, nachdem sie mit einem solchen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel verdünnt wurde, wie es zuvor zum Umwandeln der Magnesium-Verbindung zu einer Flüssigkeit beschrieben wurde.

(c) Organosilicium-Verbindung

**[0042]** Bei der Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente wird eine Organosilicium-Verbindung (c-1) eingesetzt.

(c-1) Organosilicium-Verbindung

**[0043]** Als Organosilicium-Verbindung (c-1) wird bevorzugt eine Organosilicium-Verbindung ohne aktiven Wasserstoff eingesetzt, und eine solche Verbindung ist z. B. eine durch die folgende Formel dargestellte Verbindung:



worin  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig eine Kohlenwasserstoff-Gruppe oder ein Halogen sind und  $R^3$  eine Kohlenwasserstoff-Gruppe ist.

**[0044]** Beispiele für die durch  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  angegebenen Kohlenwasserstoff-Gruppen schließen eine Alkyl-Gruppe, eine Cycloalkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Alkylaryl-Gruppe, eine Arylalkyl-Gruppe und eine Alkenyl-Gruppe ein. Diese Gruppen können mit einem Halogen oder einer Amino-Gruppe substituiert sein.

**[0045]**  $x$  ist eine Zahl aus  $0 \leq x < 2$ ,  $y$  eine Zahl aus  $0 \leq y < 2$  und  $z$  ist eine Zahl aus  $0 < z \leq 4$ .

**[0046]** Beispiele für die durch die obige Formel dargestellten Organosilicium-Verbindungen schließen Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetrabutoxysilan, Tetrakis(2-ethylhexyloxy)silan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, Decyltrimethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, 2-Methylcyclopentyltrimethoxysilan, 2,3-Dimethylcyclopentyltrimethoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, 2-Norbornantrimethoxysilan, 2-Norbornanmethyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Chlorpropyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, t-Butyltriethoxysilan, n-Butyltriethoxysilan, Isobutyltriethoxysilan, Decyltriethoxysilan, Cyclopentyltriethoxysilan, Cyclohexyltriethoxysilan, 2-Norbornantriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan, Chlortriethoxysilan, Ethyltriisopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Trimethylphenoxysilan, Methyltriallyloxysilan, Vinyltris ( $\beta$ -methoxyethoxy)silan, Vinyltriacetoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, t-Butylmethyldimethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, Bis(2-methylcyclopentyl)dimethoxysilan, Bis(2,3-dimethylcyclopentyl)dimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Bis-o-tolyldimethoxysilan, Bis-m-tolyldimethoxysilan, Bis-p-tolyldimethoxysilan, Bis(ethylphenyl)dimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, t-Butylmethyldiethoxysilan, t-Amylmethyldiethoxysilan, Dicyclopentyldiethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Bis-p-tolyldiethoxysilan, Cyclohexylmethyldiethoxysilan, Trimethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Tricyclopentylmethoxysilan, Tricyclopentylethoxysilan, Dicyclopentylmethylethoxysilan, Dicyclopentylethylmethoxysilan, Hexenyltrimethoxysilan, Cyclopentyldimethylmethoxysilan, Cyclopentyldiethylmethoxysilan, Dicyclopentylmethylethoxysilan und Cyclopentyldimethylethoxysilan ein.

**[0047]** Zusätzlich zu den durch die obige Formel dargestellten Organosilicium-Verbindungen ist ebenfalls Dimethyltetraethoxydisiloxan als Organosilicium-Verbindung (c-1) einsetzbar.

**[0048]** Von den obigen Verbindungen werden Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan und Cyclohexyldimethoxysilan bevorzugt verwendet, und hinsichtlich der katalytischen Aktivität wird besonders bevorzugt Tetraethoxysilan verwendet.

**[0049]** In der vorliegenden Erfindung wird die Organosilicium-Verbindung (c-1) ohne aktiven Wasserstoff nicht notwendigerweise als solche in der Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente verwendet, und andere Verbindungen, die zur Erzeugung einer Organosilicium-Verbindung ohne aktiven Wasserstoff während des Verlaufs der Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente fähig sind, sind ebenfalls einsetzbar.

## (d) Weiterer Elektronendonator

**[0050]** Die feste Titan-Katalysatorkomponente zur Verwendung in der Erfindung kann einen weiteren Elektronendonator (d) nach Bedarf zusätzlich zur flüssigen Magnesium-Verbindung (a), zur flüssigen Titan-Verbindung (b) und zur Organosilicium-Verbindung (c) enthalten.

**[0051]** Beispiele für die Elektronendonoren (d) schließen organische Säureester, organische Säurehalogenide, organische Säureanhydride, Ether, Ketone, tertiäre Amine, Phosphor(III)-säureester, Phosphorsäureester, Carbonsäureamide, Nitrile, aliphatische Carbonate und Pyridine ein.

**[0052]** Insbesondere können genannt werden:

organische Säureester mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Vinylacetat, Propylacetat, i-Butylacetat, t-Butylacetat, Octylacetat, Cyclohexylacetat, Methylchloracetat, Ethyldichloracetat, Ethylpropionat, Ethylpyruvat, Ethylpivalat, Methylbutyrat, Ethylvalerat, Methylmethacrylat, Ethylcrotonat, Ethylcyclohexancarboxylat, Methylbenzoat, Ethylbenzoat, Propylbenzoat, Butylbenzoat, Octylbenzoat, Cyclohexylbenzoat, Phenylbenzoat, Benzylbenzoat, Methyltoluylat, Ethyltoluylat, Amyltoluylat, Ethylethylbenzoat, Methylanisat, Ethylanisat und Ethylethoxybenzoat;

Säurehalogenide mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Toluylchlorid;

Säureanhydride, wie Essigsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid;

Ether mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Methylether, Ethylether, Isopropylether, Butylether, Amylether, Tetrahydrofuran, Ethylbenzylether, Ethylenglycoldibutylether, Anisol und Diphenylether;

Ketone mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Ethyl-n-butylketon, Acetophenon, Benzophenon, Benzochinon und Cyclohexanon;

tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Tribenzylamin und Tetramethylethylendiamin;

Phosphor(III)-säureester, wie Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Triisopropylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Triisobutylphosphit, Diethyl-n-butylphosphit und Diethylphenylphosphit;

Phosphorsäureester, wie Trimethylphosphat, Triphenylphosphat und Tritolylphosphat;

Säureamide, wie N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylbenzamid und N,N-Dimethyltoluamid;

Nitrile, wie Acetonitril, Benzonitril und Tolunitril;

aliphatische Carbonate, wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Ethylencarbonat; und

Pyridine, wie Pyridin, Methylpyridin, Ethylpyridin und Dimethylpyridin.

**[0053]** Diese Verbindungen können in Kombination aus zwei oder mehreren Arten verwendet werden.

## Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente (A)

**[0054]** Die feste Titan-Katalysatorkomponente (A) zur Verwendung in der Erfindung kann aus den obigen Komponenten z. B. durch die folgenden Verfahren (1) oder (2) hergestellt werden.

(1) Die flüssige Magnesium-Verbindung (a) wird mit der flüssigen Titan-Verbindung (b) in Gegenwart der Organosilicium-Verbindung (c) in einer Menge von 0,25 bis 0,35 mol auf Basis von 1 mol der Magnesium-Verbindung (a) kontaktiert, und das resultierende Kontaktprodukt wird auf eine Temperatur von 90 bis 115°C erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten.

(2) Das in der gleichen Weise wie im Verfahren (1) hergestellte Kontaktprodukt wird auf einer Temperatur von 90 bis 115°C gehalten, und in diesem Verlauf wird die Organosilicium-Verbindung (c) zusätzlich in einer Menge von nicht mehr als 0,5 mol auf Basis von 1 mol der Magnesium-Verbindung (a) zwischen dem Zeitpunkt der Temperatur, die um 10°C niedriger als die gehaltene Temperatur ist, und dem Zeitpunkt der Beendigung der Temperaturerhöhung oder nach der Beendigung der Temperaturerhöhung hinzugegeben und mit dem Kontaktprodukt kontaktiert.

**[0055]** Von den obigen Verfahren wird das Verfahren (1) bevorzugt in der Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente (A) hinsichtlich der katalytischen Aktivität der resultierenden festen Titan-Katalysatorkomponente verwendet.

**[0056]** Zum Kontaktieren der Komponenten in den obigen Verfahren wird die Organosilicium-Verbindung (c) wünschenswerterweise in der wie oben angegebenen Menge auf Basis der flüssigen Magnesium-Verbindung (a) verwendet. Die flüssige Titan-Verbindung (b) wird wünschenswerterweise in einer solchen ausreichenden Menge verwendet, daß ein Feststoff durch den Kontakt selbst dann ausgefällt werden kann, falls keinerlei spezielles Ausfällungsmittel verwendet wird. Obwohl die Menge der verwendeten flüssigen Titan-Verbindung (b) in Abhängigkeit vom Typ davon, den Kontaktbedingungen, der Menge der Organosilicium-Verbindung (c),



etc. variiert, beträgt sie gewöhnlich nicht weniger als ca. 1 mol, bevorzugt ca. 5 bis ca. 200 mol, besonders bevorzugt ca. 10 bis ca. 100 mol, auf Basis von 1 mol der flüssigen Magnesium-Verbindung (a). Die Titan-Verbindung (b) wird in einer Menge von bevorzugt mehr als 1 mol, besonders bevorzugt nicht weniger als 5 mol, auf Basis von 1 mol der Organosilicium-Verbindung (c) verwendet.

**[0057]** Das Verfahren zur Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente (A) wird nachfolgend im größeren Detail beschrieben.

**[0058]** Die flüssige Magnesium-Verbindung (a) und/oder die Titan-Verbindung (b), die zur Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente (A) verwendet werden, können die Organosilicium-Verbindung (c) enthalten. In diesem Fall ist es nicht notwendig, die Organosilicium-Verbindung (c) beim Kontakt der Magnesium-Verbindung (a) mit der Titan-Verbindung (b) erneut hinzuzugeben, jedoch kann die Organosilicium-Verbindung (c) hinzugegeben werden, falls in einem der Fälle die gesamte Menge der Organosilicium-Verbindung (c) auf Basis der Magnesium-Verbindung (a) im obigen Bereich ist.

**[0059]** Die flüssige Magnesium-Verbindung (a), die die Organosilicium-Verbindung (c) enthält, wird z. B. durch Kontaktieren der Organosilicium-Verbindung (c) mit der flüssigen Magnesium-Verbindung (a) für einen gegebenen Zeitraum erhalten. Die Kontaktzeit (t) ist wie folgt. Wenn die Kontakttemperatur (Temp) nicht höher als 55°C ist, ist die Kontaktzeit eine Zeit, die die Bedingung  $t > (3 - (\text{Temp} - 50)/5)$  Stunden erfüllt, bevorzugt  $t > (4 - (\text{Temp} - 50)/5)$  Stunden. Wenn die Kontakttemperatur 55°C übersteigt, beträgt die Kontaktzeit wenigstens 1 Stunde, bevorzugt nicht weniger als 2 Stunden. Die Kontakttemperatur ist im Bereich von gewöhnlich 20 bis 100°C, bevorzugt höher als 55°C und nicht höher als 90°C.

**[0060]** Im Verfahren (1) zur Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente (A) wird der Kontakt der flüssigen Magnesium-Verbindung (a) mit der flüssigen Titan-Verbindung (b) in Gegenwart der Organosilicium-Verbindung (c) bei einer niedrigen Temperatur durchgeführt, bei der ein Feststoff nicht schnell erzeugt wird, und wird wünschenswert bei einer Temperatur von spezifisch -70 bis +50°C, bevorzugt -50 bis +30°C, besonders bevorzugt -40 bis +20°C durchgeführt. Die Temperaturen der zum Kontakt verwendeten Lösungen können voneinander unterschiedlich sein. Falls die Kontakttemperatur zu Beginn des Kontakts zu gering ist, um einen Feststoff im Kontaktprodukt auszufällen, kann ein Niedertemperaturkontakt für einen langen Zeitraum durchgeführt werden, um einen Feststoff auszufällen.

**[0061]** Im Verfahren (1) wird das oben erhaltene Kontaktprodukt dann langsam auf eine Temperatur von 90 bis 115°C erwärmt, um langsam einen Feststoff auszufällen, und bei dieser Temperatur gehalten. Der Zeitraum zum Halten der Temperatur ist im Bereich von gewöhnlich 0,5 bis 6 Stunden, bevorzugt ca. 1 bis 4 Stunden. Der zur Temperaturerhöhung erforderliche Zeitraum variiert stark in Abhängigkeit vom Maßstab des Reaktors, etc.

**[0062]** Durch den Kontakt der flüssigen Magnesium-Verbindung (a) mit der flüssigen Titan-Verbindung (b) in Gegenwart der Organosilicium-Verbindung (c) unter den obigen Bedingungen kann eine granulare oder kugelförmige festen Titan-Katalysatorkomponente mit ausgezeichneter Teilchengrößenverteilung erhalten werden. Wenn Ethylen der Aufschlammungspolymerisation unter Verwendung einer solchen festen Titan-Katalysatorkomponente mit ausgezeichneter Teilchenmorphologie unterworfen wird, kann ein granulares oder kugelförmiges Ethylenpolymer mit ausgezeichneter Teilchengrößenverteilung, hoher Schüttdichte und ausgezeichneter Fließfähigkeit erhalten werden.

**[0063]** Im Verfahren (2) zur Herstellung der festen Titan-Katalysatorkomponente (A) wird das Kontaktprodukt auf eine Temperatur von 90 bis 115°C erwärmt und bei dieser Temperatur für gewöhnlich 0,5 bis 6 Stunden gehalten, bevorzugt 1 bis 4 Stunden, ähnlich Verfahren (1). In diesem Verlauf wird jedoch die Organosilicium-Verbindung (c) in einer Menge von nicht mehr als 0,5 mol auf Basis 1 mol der Magnesium-Verbindung (a) weiter zum Kontaktprodukt zwischen dem Zeitpunkt gegeben, wenn die Temperatur um 10°C geringer als die gehaltene Temperatur ist, und der Zeit, wenn der Temperaturanstieg beendet ist, oder nachdem der Temperaturanstieg beendet ist (bevorzugt direkt nach dem Temperaturanstieg).

**[0064]** Die wie oben hergestellte feste Titan-Katalysatorkomponente (A) enthält Magnesium, Titan, Halogen und die Organosilicium-Verbindung (c). In der festen Titan-Katalysatorkomponente (A) ist das Magnesium/Titan-Atomverhältnis im Bereich von ca. 2 bis ca. 100, bevorzugt ca. 4 bis ca. 50, besonders bevorzugt ca. 5 bis ca. 30, und wenn die Organosilicium-Verbindung (c-1) verwendet wird, ist das Magnesium/Titan-Molverhältnis im Bereich von 3,0 bis 4,0, bevorzugt 3,1 bis 3,8, besonders bevorzugt 3,2 bis 3,7. Die Titanatome sind wünschenswerterweise in einer Menge von nicht weniger als 7,8 Gew.-% enthalten, bevorzugt nicht weniger als 8,0 Gew.-%. Das Halogen/Titan-Atomverhältnis ist wünschenswerterweise im Bereich von ca. 4 bis ca.

100, bevorzugt ca. 5 bis ca. 90, besonders bevorzugt ca. 8 bis ca. 50, und das Organosilicium-Verbindung (c)/Titan-Molverhältnis ist wünschenswerterweise im Bereich von ca. 0,01 bis ca. 100, bevorzugt ca. 0,1 bis ca. 10, besonders bevorzugt ca. 0,2 bis ca. 6.

**[0065]** Das Organosilicium-Verbindung (c)/Magnesium-Molverhältnis ist wünschenswerterweise im Bereich von ca. 0,001 bis ca. 0,1, bevorzugt ca. 0,002 bis ca. 0,08, besonders bevorzugt ca. 0,005 bis 0,05.

**[0066]** Die feste Titan-Katalysatorkomponente (A) zur Verwendung in der Erfindung kann ferner andere Additive, wie einen Träger, zusätzlich zu den obigen Komponenten enthalten. Wenn der Träger verwendet wird, kann der Träger in einer Menge von nicht mehr als 500 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 400 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 300 Gew.-%, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 200 Gew.-%, auf Basis der Katalysatorkomponente enthalten sein. Die Zusammensetzung der festen Titan-Katalysatorkomponente kann durch ICP (induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissionsspektroskopie), Gaschromatographie oder dgl. gemessen werden, nachdem die feste Titan-Katalysatorkomponente ausreichend mit einer großen Menge Hexan gewaschen und unter den Bedingungen von 0,1 bis 1 Torr und Raumtemperatur für nicht weniger als 2 Stunden getrocknet wurde.

**[0067]** Die Form der festen Titan-Katalysatorkomponente (A) zur Verwendung in der Erfindung ist wünschenswerterweise granular oder beinahe kugelförmig, und ihre spezifische Oberfläche beträgt nicht weniger als ca. 10 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt ca. 30 bis 500 m<sup>2</sup>/g. In der vorliegenden Erfindung wird die feste Titan-Katalysatorkomponente gewöhnlich verwendet, nachdem sie mit einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel gewaschen wurde.

#### Ethylen-Polymerisationskatalysator

**[0068]** In der vorliegenden Erfindung wird ein Ethylen-Polymerisationskatalysator, der die oben beschriebene feste Titan-Katalysatorkomponente (A) enthält, eingesetzt.

**[0069]** Als Ethylen-Polymerisationskatalysator zur Verwendung in der Erfindung wird bevorzugt ein aus der festen Titan-Katalysatorkomponente (A) und einer Organometall-Verbindung (B) gebildeter Katalysator eingesetzt. Die Organometall-Verbindung, die zur Bildung des Ethylen-Polymerisationskatalysators zur Verwendung in der Erfindung in der Lage ist, ist bevorzugt eine, die ein Metall enthält, das aus Gruppe 1, Gruppe 2 und Gruppe 13 des Periodensystems ausgewählt ist, und Beispiele für solche Verbindungen schließen eine Organoaluminium-Verbindung, ein Alkylkomplexsalz eines Metalls aus Gruppe 1 und Aluminium und eine Organometall-Verbindung aus einem Metall der Gruppe 2 ein.

**[0070]** Die Organoaluminium-Verbindung ist z. B. eine durch die folgende Formel dargestellte Organoaluminium-Verbindung:



worin R<sup>a</sup> eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, X ein Halogen oder Wasserstoff ist und n 1 bis 3 ist.

**[0071]** In der obigen Formel ist R<sup>a</sup> eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie eine Alkyl-Gruppe, eine Cycloalkyl-Gruppe oder eine Aryl-Gruppe. Beispiele für solche Gruppen schließen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl und Toly ein.

**[0072]** Beispiele für solche Organoaluminium-Verbindungen schließen ein: Trialkylaluminium-Verbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium und Tri-2-ethylhexylaluminium;

Alkenylaluminium-Verbindungen, wie Isoprenylaluminium;

Dialkylaluminiumhalogenide, wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Diisopropylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid und Dimethylaluminiumbromid;

Alkylaluminiumsesquihalogenide, wie Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Isopropylaluminiumsesquichlorid, Butylaluminiumsesquichlorid und Ethylaluminiumsesquibromid;

Alkylaluminiumdihalogenide, wie Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Isopropylaluminiumdichlorid und Ethylaluminiumdibromid; und

Alkylaluminiumhydride, wie Diethylaluminiumhydrid und Diisobutylaluminiumhydrid.

**[0073]** Ebenfalls einsetzbar als Organoaluminium-Verbindung ist eine durch die folgende Formel dargestellte Verbindung:



**[0074]** In der obigen Formel ist  $R^a$  das gleiche wie oben, Y ist eine Gruppe  $-OR^b$ ,  $-OSiR^c_3$ ,  $-OAlR^d_2$ ,  $-NR^e_2$ ,  $-SiR^f_3$  oder  $-N(R^g)AlR^h_2$  und n ist 1 bis 2.  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  und  $R^h$  sind jeweils unabhängig eine Kohlenwasserstoff-Gruppe, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, Isobutyl, Cyclohexyl oder Phenyl,  $R^e$  ist Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, Trimethylsilyl oder dgl., und  $R^f$  und  $R^g$  sind jeweils Methyl, Ethyl oder dgl.

**[0075]** Beispiele für solche Organoaluminium-Verbindungen schließen die folgenden Verbindungen ein:

- (1) durch  $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$  dargestellte Verbindungen, wie Dimethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiummethoxid und Diisobutylaluminiummethoxid;
- (2) durch  $R^a_n Al(OSiR^c_3)_{3-n}$  dargestellte Verbindungen, wie  $Et_2Al(OSiMe_3)$ ,  $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$  und  $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ ;
- (3) durch  $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$  dargestellte Verbindungen, wie  $Et_2AlOAlEt_2$  und  $(iso-Eu)_2AlOAl(iso-Eu)_2$ ;
- (4) durch  $R^a_n Al(NR^e_2)_{3-n}$  dargestellte Verbindungen, wie  $Me_2AlNEt_2$ ,  $Et_2AlNEMe$ ,  $Me_2AlNHet$ ,  $Et_2AlN(Me_3Si)_2$  und  $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ ;
- (5) durch  $R^a_n Al(SiR^f_3)_{3-n}$  dargestellte Verbindungen, wie  $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ ; und
- (6) durch  $R^a_n Al[N(R^g)-AlR^h_2]_{3-n}$  dargestellte Verbindungen, wie  $Et_2AlN(Me)-AlEt_2$  und  $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ .

**[0076]** Ebenfalls erhältlich sind zu den obigen Verbindungen analoge Verbindungen, wie Organoaluminium-Verbindungen, worin zwei oder mehr Aluminiumatome durch ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom gebunden sind. Beispiele für solche Verbindungen schließen  $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ ,  $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$  und  $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$  ein. Aluminoxane, wie Methylaluminoxan, sind ebenfalls erhältlich.

**[0077]** Das Alkylkomplexsalz aus einem Metall der Gruppe 1 und Aluminium ist z. B. eine durch die folgende Formel dargestellte Verbindung:



worin  $M^1$  Li, Na oder K ist und  $R^j$  eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist.

**[0078]** Beispiele für solche Verbindungen schließen  $LiAl(C_2H_5)_4$  und  $LiAl(C_7H_{15})_4$  ein.

**[0079]** Die Organometall-Verbindung aus einem Metall der Gruppe 2 ist z. B. eine durch die folgende Formel dargestellte Verbindung:



worin  $R^k$  und  $R^l$  jeweils eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen sind, sie gleich oder verschieden sein können, ausgenommen daß jedes von ihnen ein Halogen ist, und  $M^2$  Mg, Zn oder Cd ist.

**[0080]** Beispiele für solche Verbindungen schließen Diethylzink, Diethylmagnesium, Butylethylmagnesium, Ethylmagnesiumchlorid und Butylmagnesiumchlorid ein.

**[0081]** Von den oben genannten Organometall-Verbindungen werden die durch  $R^a_3 AlX_{3-n}$ ,  $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$  und  $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$  dargestellten Verbindungen, insbesondere Trialkylaluminium-Verbindungen, bevorzugt eingesetzt. Diese Verbindungen können in Kombination aus zwei oder mehreren Arten verwendet werden.

**[0082]** Auf den Ethylen-Polymerisationskatalysator zur Verwendung in der Erfindung können Olefine vorpolymerisiert werden. Der Ethylen-Polymerisationskatalysator zur Verwendung in der Erfindung kann ferner andere Komponenten, die zur Ethylen-Polymerisation nützlich sind, zusätzlich zu den obigen Komponenten enthalten.

**[0083]** Der Ethylen-Polymerisationskatalysator zur Verwendung in der Erfindung weist eine äußerst hohe Aktivität in der Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen auf.

## Polymerisation

**[0084]** In der vorliegenden Erfindung wird unter Verwendung des Katalysators, der die feste Titan-Katalysatorkomponente (A) enthält, Ethylen einzeln polymerisiert, oder Ethylen und ein anderes  $\alpha$ -Olefin werden copolymerisiert, um eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung herzustellen. Die Polymerisation kann durch jedes der diskontinuierlichen, halbkontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Es ist bevorzugt, Ethylen einzeln zu polymerisieren oder Ethylen und ein anderes  $\alpha$ -Olefin zu copolymerisieren in mehreren Schritten, die die folgenden Schritte (I) und (II) einschließen, um eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung herzustellen.

**[0085]** Das andere Olefin als Ethylen, das in der Copolymerisation von Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin verwendet wird, ist ein  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele für solche  $\alpha$ -Olefine schließen geradkettige oder verzweigte  $\alpha$ -Olefine ein, wie Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-Penten, 3-Ethyl-1-Penten, 4-Methyl-1-Penten, 4,4-Dimethyl-1-Penten, 4-Methyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-hexen, 4-Ethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen und 1-Eicosen. Diese  $\alpha$ -Olefine können einzeln oder in Kombination aus zwei oder mehreren Arten verwendet werden.

**[0086]** In der Polymerisation in der vorliegenden Erfindung können geringe Mengen anderer ungesättigter Verbindungen, wie Vinyl-Verbindungen, Cycloolefine und Polyen-Verbindungen, copolymerisiert werden. Z. B. können copolymerisiert werden: aromatische Vinyl-Verbindungen, wie Styrol, substituierte Styrole, Allylbenzol, substituierte Allylbenzole, Vinyl-naphthaline, substituierte Vinyl-naphthaline, Allyl-naphthaline und substituierte Allyl-naphthaline; alicyclische Vinyl-Verbindungen, wie Vinylcyclopentan, substituierte Vinylcyclopentane, Vinylcyclohexan, substituierte Vinylcyclohexane, Vinylcycloheptan, substituierte Vinylcycloheptane und Allylnorbornan; Cycloolefine, wie Cyclopenten, Cyclohepten, Norbornen, 5-Methyl-2-norbornen, Tetracyclododecen und 2-Methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin; und ungesättigte Silan-Verbindungen, wie Allyltrimethylsilan, Allyltriethylsilan, 4-Trimethylsilyl-1-buten, 6-Trimethylsilyl-1-hexen, 8-Trimethylsilyl-1-octen und 10-Trimethylsilyl-1-decen.

**[0087]** Der Schritt (I) ist ein Schritt zum Homopolymerisieren von Ethylen oder zum Copolymerisieren von Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin unter Verwendung des Katalysators, der die feste Titan-Katalysatorkomponente (A) enthält, und ist ein Schritt zur Herstellung eines Ethylenpolymers (i) mit einem  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von nicht mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, und einer Grenzviskosität  $[\eta]$  vom wenigstens 1,5-fachen, bevorzugt nicht weniger als 2-fachen, besonders bevorzugt 3- bis 20-fachen der Grenzviskosität des Ethylen-Polymers (ii), das im später beschriebenen Schritt (II) erhalten wird, und im Bereich von 1 bis 12 dl/g, bevorzugt 1,5 bis 12 dl/g, besonders bevorzugt 2 bis 10 dl/g.

**[0088]** Wenn die Ethylenpolymer-Zusammensetzung für die Folienverwendung eingesetzt wird, ist die Grenzviskosität  $[\eta]$  des Ethylenpolymers (i) wünschenswert im Bereich vom 5- bis 20-fachen, bevorzugt 7- bis 15-fachen der Grenzviskosität  $[\eta]$  des Ethylenpolymers (ii). Die hier verwendete Grenzviskosität  $[\eta]$  wird in Dekalin bei 135°C gemessen und wird durch dl/g ausgedrückt.

**[0089]** Die Obergrenze der Grenzviskosität  $[\eta]$  des Ethylenpolymers (i) ist nicht spezifisch beschränkt, solange die Grenzviskosität  $[\eta]$  des Ethylenpolymers (i) wenigstens das 1,5-fache der Grenzviskosität  $[\eta]$  des Ethylenpolymers (ii) ist und die Polymerisation machbar ist, aber die Obergrenze ist wünschenswerterweise gewöhnlich nicht mehr als das 50-fache.

**[0090]** Der Schritt (II) ist ein Schritt zum Homopolymerisieren von Ethylen oder Copolymerisieren von Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin und ist ein Schritt zum Herstellen eines Ethylenpolymers (ii) mit einem  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von nicht mehr als 15 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% und einer Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,3 bis 3 dl/g, bevorzugt 0,4 bis 2,5 dl/g, bevorzugt 0,5 bis 2 dl/g.

**[0091]** Wenn der  $\alpha$ -Olefin-Gehalt des Ethylenpolymers (ii) im obigen Bereich ist, wird eine Zusammensetzung mit ausgezeichneter Beständigkeit gegen Umweltspannungsriß erhalten, so daß der obige Bereich bevorzugt ist. Wenn die Grenzviskosität  $[\eta]$  des Ethylenpolymers (ii) im obigen Bereich ist, wird eine Zusammensetzung mit ausgezeichneter Verarbeitbarkeit, Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit erhalten, und ein geformter Gegenstand mit geringer Oberflächenaufrauung kann hergestellt werden, so daß der obige Bereich bevorzugt ist.

**[0092]** In der vorliegenden Erfindung wird der Schritt (II) in Gegenwart des Ethylenpolymers (i), das im Schritt (I) erhalten wird, durchgeführt, oder der Schritt (I) wird in Gegenwart des im Schritt (II) erhaltenen Ethylenpo-

lymers (ii) durchgeführt. In diesem Verfahren kann der zuvor genannte Ethylen-Polymerisationskatalysator im Schritt (letzterer Schritt) neu hinzugegeben werden, der in Gegenwart des im ersten Schritt erhaltenen Ethylenpolymers durchgeführt wird, aber es ist bevorzugt, den im ersten Schritt verwendeten Ethylen-Polymerisationskatalysator kontinuierlich zu verwenden. Wenn der im ersten Schritt verwendete Ethylen-Polymerisationskatalysator kontinuierlich verwendet wird, kann die Katalysatormenge verringert werden, und eine Zusammensetzung mit weniger Fischaugen kann erhalten werden, so daß eine solche Verwendung bevorzugt ist.

**[0093]** In der vorliegenden Erfindung wird ein Ethylenpolymer im letzteren Schritt in Gegenwart des im ersten Schritt erhaltenen Ethylenpolymers hergestellt, wodurch eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung hergestellt wird. Die Grenzviskosität  $[\eta]_B$  des im letzteren Schritt hergestellten Ethylenpolymers kann durch die folgende Formel bestimmt werden:

$$[\eta]_C = W_A[\eta]_A + W_B[\eta]_B$$

worin  $[\eta]_A$  die Grenzviskosität des im ersten Schritt erhaltenen Ethylenpolymers ist,  $[\eta]_B$  die im letzteren Schritt erhaltene Grenzviskosität ist,  $[\eta]_C$  die Grenzviskosität der Ethylenpolymer-Zusammensetzung ist,  $W_A$  das Gewichtsverhältnis des im ersten Schritt erhaltenen Ethylenpolymers zur Ethylenpolymer-Zusammensetzung ist,  $W_B$  das Gewichtsverhältnis des im letzteren Schritt erhaltenen Ethylenpolymers zur Ethylenpolymer-Zusammensetzung ist und  $W_A + W_B = 1$  ist.

**[0094]** Obwohl die Polymerisation im Schritt (I) und im Schritt (II) jede aus einer Aufschlämmungspolymerisation und Gasphasenpolymerisation sein kann, ist die Aufschlämmungspolymerisation bevorzugt. Die Polymerisation im Schritt (I) und im Schritt (II) kann in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Beispiele für die in der Polymerisation einsetzbaren inerten Lösungsmittel schließen ein: aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Dodecan und Kerosin; alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan und Methylcyclohexan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol; und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Ethylenchlorid und Chlorbenzol.

**[0095]** Im Schritt (I) und im Schritt (II) in der Erfindung wird der Ethylen-Polymerisationskatalysator wünschenswert in einer Menge von gewöhnlich 0,0001 bis 0,1 mmol, bevorzugt 0,001 bis 0,05 mmol als Ti-Atome bezogen auf 1 l des Polymerisationsvolumens verwendet.

**[0096]** Obwohl die Polymerisationsbedingungen im Schritt (I) und im Schritt (II) nicht spezifisch beschränkt sind, werden diese Schritte wünschenswert unter den Bedingungen einer Temperatur von gewöhnlich ca. 20 bis 120°C, bevorzugt 50 bis 100°C und eines Drucks von Atmosphärendruck bis 9,8 MPa (Atmosphärendruck bis 100 kg/cm<sup>2</sup>), bevorzugt ca. 0,2 bis 4,9 MPa (ca. 2 bis 50 kg/cm<sup>2</sup>) durchgeführt. Wenn die Organometall-Verbindung (B) in Kombination verwendet wird, wird diese Verbindung (B) in einer solchen Menge verwendet, daß die Menge der Metallatome in der Organometall-Verbindung (B) gewöhnlich 1 bis 2000 mol auf Basis von 1 mol der Titanatome in der festen Titan-Katalysatorkomponente (A) wird.

**[0097]** Im Schritt (I) und im Schritt (II) kann die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff zur Regulierung des Molekulargewichts des resultierenden Polymers durchgeführt werden.

**[0098]** Die in der Erfindung erhaltene Ethylenpolymer-Zusammensetzung enthält das im Schritt (I) erhaltene Ethylenpolymer (i) und das im Schritt (II) erhaltene Ethylenpolymer (ii).

**[0099]** In der vorliegenden Erfindung werden der Schritt (I) und der Schritt (II) wünschenswerterweise in einer solchen Weise durchgeführt, daß die Menge des im Schritt (I) erhaltenen Ethylenpolymers (i) 40 bis 70 Gew.-Teile wird, bevorzugt 45 bis 60 Gew.-Teile, und die Menge des im Schritt (II) erhaltenen Ethylenpolymers (ii) 60 bis 30 Gew.-Teile wird, bevorzugt 55 bis 40 Gew.-Teile, wobei jede Menge auf 100 Gew.-Teilen der resultierenden gesamten Ethylenpolymer-Zusammensetzung beruht.

**[0100]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit dem Schritt (I) und dem Schritt (II) wird eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit einer Grenzviskosität  $[\eta]$  von 1 bis 6 dl/g, bevorzugt 1,5 bis 5 dl/g und einer Dichte von nicht weniger als 0,94 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt 0,94 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 0,95 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup> erhalten.

**[0101]** Der  $\alpha$ -Olefin-Gehalt in der durch die Erfindung erhaltenen Ethylenpolymer-Zusammensetzung ist wünschenswerterweise nicht größer als 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%. Die Molekulargewichtsverteilung

(Mw/Mn) der durch die Erfindung erhaltenen Ethylenpolymer-Zusammensetzung ist relativ breit aufgrund der mehrstufigen Polymerisation und ist wünschenswerterweise im Bereich von gewöhnlich 20 bis 45, bevorzugt ca. 25 bis 40.

**[0102]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung kann ferner zusätzlich zum Schritt (I) und zum Schritt (II) einen Trocknungsschritt zum Trocknen der resultierenden Ethylenpolymer-Zusammensetzung bei einer Temperatur von ca. 50 bis 110°C, bevorzugt ca. 70 bis 110°C aufweisen. Die durch die Erfindung erhaltene Ethylenpolymer-Zusammensetzung hat eine hohe Sintertemperatur, und selbst wenn die Zusammensetzung dem durch Erwärmen begleiteten Trocknen unterworfen wird, tritt kaum eine Oberflächenklebrigkeit auf. Außerdem tritt kaum eine lokale Überhitzung aufgrund der ausgezeichneten Teilchengrößenverteilung auf. Daher kann das Trocknen der Ethylenpolymer-Zusammensetzung wirksam durchgeführt werden.

**[0103]** Falls die Homopolymerisation von Ethylen oder die Copolymerisation von Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin unter Verwendung eines Katalysators, der die feste Titan-Katalysatorkomponente (A) enthält, in einem Schritt ohne eine Unterteilung in zwei Schritte durchgeführt wird, hat das resultierende Polymer eine Schüttdichte von gewöhnlich 0,30 bis 0,45 g/ml, bevorzugt 0,33 bis 0,45 g/ml.

**[0104]** Die Schmelzflußgeschwindigkeit (gemäß ASTM D 1238E, 190°C) des in der Einstufenpolymerisation erhaltenen Ethylenpolymers ist wünschenswerterweise im Bereich von 0,01 bis 5000 g/10 min.

**[0105]** Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung kann eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit extrem hoher Polymerisationsaktivität hergestellt werden, und eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit ausgezeichneter Teilchenmorphologie ist erhältlich. Daher hat die Ethylenpolymer-Zusammensetzung einen niedrigen Katalysatorgehalt pro Einheit der Polymerzusammensetzung, und Formrosten tritt kaum im Formverfahren auf. Zusätzlich hat die durch die Erfindung erhaltene Ethylenpolymer-Zusammensetzung eine enge Teilchengrößenverteilung und eine relative breite Molekulargewichtsverteilung, und daher besitzt die Zusammensetzung eine ausgezeichnete Formbarkeit und kaum Klebrigkeit, selbst unter solchen Hochtemperaturbedingungen wie im Formverfahren.

#### Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung

**[0106]** Die erfindungsgemäßen Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung umfassen eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung, die durch Homopolymerisieren von Ethylen oder Copolymerisieren von Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin erhalten wird und eine Schmelzflußgeschwindigkeit, gemessen bei 190°C gemäß ASTM D 1238E, von 0,0001 bis 0,5 g/10 min, bevorzugt 0,0005 bis 0,3 g/10 min, und eine Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) von 20 bis 45, bevorzugt 25 bis 40, hat. Die Ethylenpolymer-Zusammensetzung hat wünschenswerterweise eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 1 bis 6 dl/g, bevorzugt 1,5 bis 5 dl/g, eine Dichte von nicht weniger als 0,94 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt 0,94 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>, besonders bevorzugt ca. 0,95 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>, und einen  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von nicht mehr als 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%.

**[0107]** Die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung der Erfindung haben: einen Teilchengrößen-Verteilungsindex, bestimmt durch die folgende Formel, von 1,1 bis 2,0, bevorzugt 1,1 bis 1,8, besonders bevorzugt 1,1 bis 1,6,

$$\text{Teilchengrößen-Verteilungsindex} = \sqrt{\text{Polymer-D}_{84} / \text{Polymer-D}_{16}}$$

worin Polymer-D<sub>16</sub> der erhaltene Teilchendurchmesser ist, wenn 16 Gew.-% der ganzen Teilchen aus der Ethylenpolymer-Zusammensetzung gesiebt werden können, und Polymer-D<sub>84</sub> der erhaltene Teilchendurchmesser ist, wenn 84 Gew.-% der gesamten Teilchen aus der Ethylenpolymer-Zusammensetzung gesiebt werden können,

eine Schüttdichte von 0,30 bis 0,45 g/ml, bevorzugt 0,32 bis 0,45 g/ml und einen Fließfähigkeitsindex von 45 bis 90, bevorzugt 50 bis 90.

**[0108]** Die Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) der Ethylenpolymer-Zusammensetzung kann durch die Messung der Molekulargewichte durch GPC (Gelpermeationschromatographie) unter den Bedingungen von Säulen von Tosoh GMHHR-H(S)-HT 30 cm × 2 und GMH-HTL 30 cm × 2, eines Lösungsmittels aus Drthodichlorbenzol, einer Fließgeschwindigkeit von 1,0 ml/min und einer Temperatur von 140°C bestimmt werden.

**[0109]** Der Teilchengrößen-Verteilungsindex der Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung kann gemäß der obigen Formel unter Verwendung einer durch Siebanalyse erhaltenen Teilchengrößenverteilung bestimmt werden. Die Schüttdichte kann durch JIS K 6721 bestimmt werden, und der Fließfähigkeitsindex kann durch Messung der Kompressibilität (%) des Schüttwinkels (Grad), des Spatelwinkels (Grad) und des Gleichförmigkeitskoeffizienten gemäß dem Verfahren von Carr (Chemical Engineering, Jan., 18/1965) bestimmt werden.

**[0110]** Die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung der Erfindung können bevorzugt durch das zuvor genannte Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung gemäß der Erfindung hergestellt werden und können besonders bevorzugt durch Durchführen der Polymerisation des Schrittes (I) und des Schrittes (II) als Aufschlammungspolymerisation im zuvor genannten Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung gemäß der Erfindung hergestellt werden.

**[0111]** Die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung der Erfindung umfassen eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit einem spezifischen MFR und einer relativ breiten Molekulargewichtsverteilung und haben eine enge Teilchengrößenverteilung, eine spezifische Schüttdichte und einen spezifischen Fließfähigkeitsindex wie oben beschrieben.

**[0112]** Entsprechend haben die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung eine hohe Sintertemperatur, weisen kaum Klebrigkeit selbst bei einer so hohen Temperatur wie im Trocknungsverfahren auf und sind beinahe frei von Adhäsion miteinander, so daß sie leicht in verschiedenen Verfahren gehandhabt werden können, wie im Transport, in der Lagerung und in der Einführung in eine Formmaschine. Ferner enthalten die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung kaum ein feines Pulver und weisen eine ausgezeichnete Teilchenmorphologie auf, so daß sie als solche ohne Pelletisierung verwendet werden können. Außerdem weisen die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung der Erfindung eine ausgezeichnete Formbarkeit auf. Daher weist ein durch ihr Formen erhaltener geformter Gegenstand eine ausgezeichnete Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit auf, weist wenig Oberflächenaufrauung auf und verursacht kaum das Rosten der Form.

**[0113]** Wie oben beschrieben können die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung der Erfindung industriell äußerst wirksam nachfolgenden Verfahren unterworfen werden, wie dem Transport, der Lagerung, der Einführung in eine Formmaschine, und dem Formen, und das aus den Teilchen erhaltene geformte Produkt hat ausgezeichnete Eigenschaften.

**[0114]** Zur Ethylenpolymer-Zusammensetzung und den Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung, die durch die Erfindung erhalten werden, können nach Bedarf Additive hinzugegeben werden, wie ein Wärmestabilisator, ein Witterungsstabilisator, ein Antistatikum, ein Antiblockiermittel, ein Gleitmittel, ein Keimbildungsmittel, ein Pigment, ein Farbstoff und ein anorganischer oder organischer Füllstoff.

**[0115]** Die Ethylenpolymer-Zusammensetzung und die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung gemäß der Erfindung weisen eine ausgezeichnete Formbarkeit auf und können durch Kalandrieren, Extrusionsformen, Spritzguß, Blasformen, Preßformen, Prägen und dgl. geformt werden.

**[0116]** Um eine Bahn oder eine Folie aus der Ethylenpolymer-Zusammensetzung oder den Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung herzustellen, ist z. B. das Extrusionsformen der Ethylenpolymer-Zusammensetzung (Teilchen) verfügbar. Beim Extrusionsformen sind bislang bekannte Extrusionsvorrichtungen und Formbedingungen einsetzbar. Z. B. wird unter Verwendung eines Einschneckenextruders, eines Knetextruders, eines Sinter-Extruders oder eines Zahnradextruders eine geschmolzene Ethylenpolymer-Zusammensetzung aus einer T-Düse oder dgl. zur Herstellung einer Bahn oder einer Folie (ungestreckt) extrudiert.

**[0117]** Eine gestreckte Folie wird durch Strecken der extrudierten Bahn oder Folie (ungestreckt) durch z. B. Spannen (längsweises-breitenweises Strecken, breitenweises-längsweises Strecken), gleichzeitige biaxiale Orientierung oder monoaxiales Strecken erhalten. Ebenfalls kann eine Blasfolie hergestellt werden. Die Blasfolie wird durch ein Verfahren hergestellt, daß das Schmelzen der Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung, das Extrudieren des geschmolzenen Harzes durch eine kreisförmige Schlitzdüse und das Aufblasen des Extrudats mit einem vorgeschriebenen Luftstrom umfaßt. Die Harztemperatur bei der Extrusion der geschmolzenen Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung ist bevorzugt im Bereich von 180 bis 250°C. Die Höhe der Kristallisationsgrenze ab der Düsenoberfläche ist bevorzugt im Bereich von 8- bis 15-fachen des Düsendurchmessers. Das Aufblasverhältnis ist bevorzugt im Bereich von 1,5- bis 6-fachen.

**[0118]** Die wie oben beschrieben aus den Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung der Erfindung hergestellte Folie hat wünschenswerterweise eine Dicke von 5 bis 60  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 6 bis 50  $\mu\text{m}$ .

**[0119]** Die wie oben erhaltene Folie hat als Merkmale eine geringe Dickenvariation und eine ausgezeichnete Reißfestigkeit.

**[0120]** In der vorliegenden Erfindung bedeutet der hier verwendete Ausdruck "geringe Dickenvariation", daß der Standardabweichungswert der Foliendicke im Abstand von 15 mm nicht mehr als 1,5  $\mu\text{m}$  ist, gemessen durch die kontinuierlichen Foliendicken-Meßvorrichtungen K-306A und K-3100 (Produkte von Anritsu Co.), und der hier verwendete Ausdruck "ausgezeichnete Reißfestigkeit" bedeutet, daß die gemäß JIS K7128 gemessene Elmendorf-Reißfestigkeit nicht weniger als 70 N/cm in der Maschinenrichtung und nicht weniger als 700 N/cm in der Querrichtung beträgt.

#### Wirkung der Erfindung

**[0121]** Erfindungsgemäß kann eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit einem geringen Gehalt an feinem Pulver, ausgezeichneter Teilchenmorphologie und ausgezeichneter Formbarkeit, die kaum Klebrigkeit selbst unter solchen Hochtemperaturbedingungen wie im Trocknungs- oder Formverfahren aufweist und ausgezeichnete industrielle Handhabungseigenschaften aufweist, mit äußerst hoher Polymerisationsaktivität hergestellt werden.

**[0122]** Die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung der Erfindung weisen kaum Klebrigkeit auf, selbst wenn sie im Formverfahren oder dgl. erwärmt werden, sind beinahe frei von Adhäsion aneinander und können leicht industriell gehandhabt werden. Ferner weisen die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung eine ausgezeichnete Formbarkeit auf und verursachen kaum ein Rosten einer Form. Ferner enthalten die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung kaum ein feines Pulver, weisen eine ausgezeichnete Teilchenmorphologie auf und können als solche ohne Pelletisierung geformt werden. Der durch Formen der Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung der Erfindung erhaltene geformte Gegenstand besitzt eine ausgezeichnete Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit und weist wenig Oberflächenaufrauhung auf. Wenn die Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung zur Folienverwendung eingesetzt werden, besitzt die Folie eine geringe Dickenvariation und ausgezeichnete Reißfestigkeit.

**[0123]** Die Folie der Erfindung wird aus den Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung erhalten und hat eine geringe Dickenvariation und ausgezeichnete Reißfestigkeit.

#### Beispiel

**[0124]** Die vorliegende Erfindung wird weiter unter Bezug auf die folgenden Beispiele beschrieben, aber es sollte verständlich sein, daß die Erfindung keineswegs auf diese Beispiele beschränkt ist.

**[0125]** In den folgenden Beispielen wurden die Zusammensetzung der festen Titan-Katalysatorkomponente, die Teilchengrößenverteilung der Teilchen aus Ethylenpolymer-Zusammensetzung und ihre Schüttdichte durch die nachfolgend beschriebenen Verfahren gemessen.

#### Mg- und Ti-Gehalte

**[0126]** Die Mg- und Ti-Gehalte wurden durch einen ICP-Analysator gemessen (hergestellt von Shimadzu Seisakusho, ICPF 1000TR).

#### Cl-Gehalt

**[0127]** Der Cl-Gehalt wurde durch Titration mit Silbernitrat gemessen.

#### Teilchengrößenverteilung

**[0128]** Die Teilchengrößenverteilung wurde durch die Verwendung einer Rüttelmaschine (hergestellt von Iida Seisakusho, Maschine mit wenig Stoß) und eines Siebs (Bunsei Furui, Innendurchmesser: 200 mm) gemessen.



## Schüttdichte

**[0129]** Die Schüttdichte wurde durch JIS K-6721 gemessen.

## Sintertemperatur

**[0130]** In einen 1 l-Glasautoklav wurden 100 g der Polymerzusammensetzung und 250 ml Hexan gegeben. Nach Verschließen des Autoklav wurden die Inhalte mit einer Rührgeschwindigkeit von 300 U/min für 30 min gerührt. Beim Erwärmen mit einer Geschwindigkeit von 1°C/min wurde der Aufschlammungszustand beobachtet, um die Temperatur zu messen, bei der die Zusammensetzung quoll, und die gemessene Temperatur wurde als Sintertemperatur herangezogen.

## Folieneigenschaften

**[0131]** Unter Verwendung der kontinuierlichen Foliendicken-Meßvorrichtungen K-306A und K-310C, hergestellt von Anritsu Co., wurde die Foliendicke in Abständen von 15 mm gemessen, und die Dickenvariation wurde durch Berechnung bestimmt. D. h. die mittlere Dicke und der Standardabweichungswert der Folie wurden durch die obigen Vorrichtungen gemessen, und der Standardabweichungswert wurde als Dickenvariation der Foliendicke herangezogen. Die Elmendorf-Reißfestigkeit wurde durch Durchführen eines Reißversuchs gemäß JIS K 7128 bestimmt.

## Herstellung von fester Titan-Katalysatorkomponente (A)

## Synthesebeispiel 1

**[0132]** 5,0 kg (52,5 mol) wasserfreies Magnesiumchlorid, 21,5 kg Decan und 17,1 kg (131,3 mol) 2-Ethylhexylalkohol wurden für 8 Stunden auf 140°C erwärmt und umgesetzt, um eine homogene Lösung zu ergeben. Zur Lösung wurden 3,28 kg (15,8 mol) Tetraethoxysilan gegeben, und sie wurden für 2 Stunden bei 60°C gerührt, um das Tetraethoxysilan in der Lösung aufzulösen, wodurch eine homogene Lösung erhalten wurde.

**[0133]** Die gesamte Menge der homogenen Lösung wurde auf 40°C gekühlt, auf dieser Temperatur gehalten und über einen Zeitraum von 2 Stunden unter Rühren zu 140 l Titantetrachlorid (gehalten auf 2°C) getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die gemischte Lösung für 1 Stunde auf 2°C gehalten, dann über einen Zeitraum von 3 Stunden auf 105°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 1 Stunde unter Rühren zur Durchführung der Reaktion gehalten.

**[0134]** Nach Beendigung der einstündigen Reaktion wurden die resultierenden Feststoff durch Heißfiltration abgetrennt, und die Feststoffe wurden ausreichend mit Hexan bei 90°C gewaschen, bis keine freigesetzte Titan-Verbindung in der Waschflüssigkeit nachgewiesen wurde. Somit wurde eine Hexan-Suspension aus einer festen Titan-Katalysatorkomponente (A-1) erhalten. Die Zusammensetzung der festen Titan-Katalysatorkomponente (A-1) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

## Synthesebeispiel 2

**[0135]** In 50 l getrocknetem und gereinigtem Hexan wurden 1,90 kg (20 mol) wasserfreies Magnesiumchlorid suspendiert. Zur Suspension wurden 5,57 kg (121 mol) Ethanol unter Rühren getropft, und die Reaktion wurde für 1 Stunde bei 30°C durchgeführt. Zur Reaktionslösung wurden 6,44 kg (53,4 mol) Diethylaluminiumchlorid bei 30°C getropft, und die Mischung wurde bei dieser Temperatur für 2 Stunden gerührt. Dann wurden 2,99 kg (157,6 mol) Titantetrachlorid hinzugegeben, und das System wurde auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 3 Stunden unter Rühren zur Durchführung der Reaktion gehalten.

**[0136]** Nach der Reaktion wurden die resultierenden Feststoffe abgetrennt und ausreichend mit Hexan bei Raumtemperatur gewaschen, bis keine freigesetzte Titan-Verbindung in der Waschflüssigkeit nachgewiesen wurde. Dadurch wurde eine Hexan-Suspension aus einer festen Titan-Katalysatorkomponente (A-2) erhalten. Die Zusammensetzung der festen Titan-Katalysatorkomponente (A-2) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

## Synthesebeispiel 3

**[0137]** 4,76 g (50 mmol) wasserfreies Magnesiumchlorid, 28,1 ml Decan und 16,3 g (125 mmol) 2-Ethylhexylalkohol wurden für 3 Stunden auf 130°C erwärmt und umgesetzt, um eine homogene Lösung zu ergeben. Zur

Lösung wurden 3,1 g (15 mmol) Tetraethoxysilan gegeben, und sie wurden für 2 Stunden bei 60°C gerührt, um das Tetraethoxysilan in der Lösung aufzulösen.

**[0138]** Die gesamte Menge der resultierenden homogenen Lösung wurde auf 40°C gekühlt, bei dieser Temperatur gehalten und zu 200 ml (1,8 mol) Titan-tetrachlorid (gehalten bei 2°C) über einen Zeitraum von 1 Stunde unter Rühren getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die gemischte Lösung für 1 Stunde auf 2°C gehalten, dann über einen Zeitraum von 3 Stunden auf 105°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 1 Stunde unter Rühren gehalten.

**[0139]** Nach Beendigung der einstündigen Reaktion wurden die resultierenden Feststoffe durch Heißfiltration abgetrennt und ausreichend mit Decan bei 90°C und Hexan gewaschen, bis keine freigesetzte Titan-Verbindung in der Waschflüssigkeit nachgewiesen wurde. Dadurch wurde eine Hexan-Suspension aus einer festen Titan-Katalysatorkomponente (A-3) erhalten. Die Zusammensetzung der festen Titan-Katalysatorkomponente (A-3) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Synthesebeispiel 4

**[0140]** Eine Katalysatorkomponente wurde in der gleichen Weise wie in Synthesebeispiel 3 hergestellt, außer daß die Reaktionstemperatur nach der Zugabe von Tetraethoxysilan von 60°C auf 65°C in der Herstellung der Katalysatorkomponente verändert wurde. Die Zusammensetzung der resultierenden festen Titan-Katalysatorkomponente (A-4) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Synthesebeispiel 5

**[0141]** Eine Katalysatorkomponente wurde in der gleichen Weise wie in Synthesebeispiel 3 hergestellt, außer daß die Reaktionstemperatur nach der Zugabe von Tetraethoxysilan von 60°C auf 70°C in der Herstellung der Katalysatorkomponente verändert wurde. Die Zusammensetzung der resultierenden festen Titan-Katalysatorkomponente (A-5) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Synthesebeispiel 6

**[0142]** Eine Katalysatorkomponente wurde in der gleichen Weise wie in Synthesebeispiel 3 hergestellt, außer daß die Reaktionstemperatur von 105°C auf 110°C verändert wurde und die Reaktionsdauer von 1 Stunde auf 2 Stunden in der Herstellung der Katalysatorkomponente verändert wurde. Die Zusammensetzung der resultierenden festen Titan-Katalysatorkomponente (A-6) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Synthesebeispiel 7

**[0143]** Eine Katalysatorkomponente wurde in der gleichen Weise wie in Synthesebeispiel 3 hergestellt, außer daß die Reaktionstemperatur von 105°C auf 120°C verändert wurde und die Reaktionsdauer von 1 Stunde auf 2 Stunden in der Herstellung der Katalysatorkomponente verändert wurde. Die Zusammensetzung der resultierenden festen Titan-Katalysatorkomponente (A-7) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Synthesebeispiel 8

**[0144]** Eine Katalysatorkomponente wurde in der gleichen Weise wie in Synthesebeispiel 3 hergestellt, außer daß die Menge des Tetraethoxysilans von 3,1 g (15 mmol) auf 1,7 g (8 mmol) in der Herstellung der Katalysatorkomponente verändert wurde. Die Zusammensetzung der resultierenden festen Titan-Katalysatorkomponente (A-8) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Synthesebeispiel 9

**[0145]** Eine Katalysatorkomponente wurde in der gleichen Weise wie in Synthesebeispiel 3 hergestellt, außer daß die Reaktionstemperatur von 105°C auf 125°C in der Herstellung der Katalysatorkomponente verändert wurde. Die Zusammensetzung der resultierenden festen Titan-Katalysatorkomponente (A-9) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

**[0146]** In den Zusammensetzungen der festen Katalysatorkomponenten der in Tabelle 1 aufgeführten Synthesebeispiele 3 bis 9 ist die Silicium-Menge im Bereich von ca. 0,1 bis 0,5 Gew.-%, und die Restkomponente (von Ti, Mg, OEt, OEH und Si verschieden) ist Halogen.

Tabelle 1

	Katalysator- komponente	Zusammensetzung des Katalysators (Gew.-%)						
		Ti	Mg	OEt(1)	OEH(2)	Cl	Si	Al
Synthesebeispiel 1	A-1	8,5	14,0	2,7	4,2	67	0,3	-
Synthesebeispiel 2	A-2	5,3	16,0	9,9	-	65	-	1,7
Synthesebeispiel 3	A-3	8,2	14,0	2,4	7,0			
Synthesebeispiel 4	A-4	8,1	13,0	2,5	6,6			
Synthesebeispiel 5	A-5	8,0	13,0	2,6	7,3			
Synthesebeispiel 6	A-6	6,5	16,0	1	3,2			
Synthesebeispiel 7	A-7	6,0	17,0	≤0,1	2,5			
Synthesebeispiel 8	A-8	7,2	14,0	1,6	5,0			
Synthesebeispiel 9	A-9	6,2	17,0	1,2	3,1			

Fußnote:

(1) OEt: Ethoxy-Gruppe

(2) OEH: 2-Ethylhexoxy-Gruppe

## Polymerisation

## Beispiel 1

**[0147]** Unter Verwendung einer kontinuierlichen Aufschlammungspolymerisationsvorrichtung wurde die zweistufige Polymerisation in der folgenden Weise durchgeführt.

**[0148]** Zuerst wurden die in Synthesebeispiel hergestellte feste Titan-Katalysatorkomponente (A-1) und Triethylaluminium kontinuierlich mit Geschwindigkeiten von 3,8 mmol/h (bezogen auf Titanatome) bzw. 20 mmol/h einem Polymerisationsreaktor für den ersten Schritt zugeführt. Zum Polymerisationsreaktor wurden ferner kontinuierlich Ethylen mit einer Geschwindigkeit von 14,1 kg/h und Hexan mit einer Geschwindigkeit von 40 l/h zugeführt, und um die Gaszusammensetzung konstant zu halten, wurden Wasserstoff und Stickstoff kontinuierlich zusammen mit Ethylen unter den Bedingungen eines Wasserstoff/Ethylen-Molverhältnisses von 10,3 und einer Ethylen-Konzentration von 7 mol-% zugeführt, wodurch die Homopolymerisation von Ethylen unter den Bedingungen eines Gesamtdrucks von 0,52 MPa und einer Polymerisationstemperatur von 85°C durchgeführt wurde. Das in der Polymerisationslösung durch die Polymerisation des ersten Schritts erhaltene Ethylenpolymer hatte ein MFR von 797 g/10 min, einen Sintertemperatur von 105°C und eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,52 dl/g.

**[0149]** Dann wurde die Polymerisationslösung nach Entfernung von Wasserstoff aus der durch die Polymerisation des ersten Schritts erhaltenen Polymerisationslösung in den Polymerisationsreaktor des zweiten Schritts überführt. Zum Polymerisationsreaktor des zweiten Schritts wurden kontinuierlich Ethylen mit einer Geschwindigkeit von 13,9 kg/h, 1-Buten mit einer Geschwindigkeit von 0,29 kg/h und Hexan mit einer Geschwindigkeit von 53 l/h zugegeben, und um die Gaszusammensetzung konstant zu halten, wurden Wasserstoff und Stickstoff kontinuierlich zusammen mit Ethylen und 1-Buten unter den Bedingungen eines 1-Buten/Ethylen-Molverhältnisses von 0,141, eines Wasserstoff/Ethylen-Molverhältnisses von 0,109 und einer Ethylen-Konzentration von 10,6 mol-% zugeführt, wodurch die Polymerisation von Ethylen und 1-Buten unter den Bedingungen eines Gesamtdrucks von 0,27 MPa und einer Polymerisationstemperatur von 80°C in Gegenwart der durch die Polymerisation des ersten Schritts erhaltenen Polymerisationslösung durchgeführt wurde. Das durch die Polymerisation des zweiten Schritts erhaltene Ethylenpolymer (Ethylen/1-Buten-Copolymer) hatte eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 5,21 dl/g und einen 1-Buten-Gehalt von 4,1 Gew.-%.

**[0150]** Die resultierende Ethylenpolymer-Zusammensetzung hatte eine Dichte von 0,948 g/cm<sup>3</sup>, einen 1-Buten-Gehalt von 2,0 Gew.-%, ein MFR von 0,079 g/10 min, eine Sintertemperatur von 95°C und eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 2,82 dl/g. Das Gewichtsverhältnis zwischen der durch die Polymerisation des ersten Schritts erhaltenen Ethylenpolymers und dem durch die Polymerisation des zweiten Schritts erhaltenen Ethylenpolymers betrug 51:49. Die Eigenschaften der Ethylenpolymer-Zusammensetzung sind in Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgeführt.

## Beispiel 2

**[0151]** Die gleiche kontinuierliche Aufschlammungspolymerisationsvorrichtung wie in Beispiel 1 verwendet wurde genutzt. Dem Polymerisationsreaktor des ersten Schritts wurden die in Synthesebeispiel 1 hergestellte feste Titan-Katalysatorkomponente (A-1) und Triethylaluminium kontinuierlich mit Geschwindigkeiten von 2,1 mmol/h (bezogen auf Titanatome) bzw. 30 mmol/h zugeführt. Dem Polymerisationsreaktor wurden ferner kontinuierlich Ethylen mit einer Geschwindigkeit von 12 kg/h und Hexan mit einer Geschwindigkeit von 40 l/h zugeführt, und um die Gaszusammensetzung konstant zu halten, wurden Wasserstoff und Stickstoff kontinuierlich zusammen mit Ethylen unter den Bedingungen eines Wasserstoff/Ethylen-Molverhältnisses von 8,5 und einer Ethylen-Konzentration von 8,9 mol-% zugeführt, wodurch die Homopolymerisation von Ethylen unter den Bedingungen eines Gesamtdrucks von 0,83 MPa und einer Polymerisationstemperatur von 85°C durchgeführt wurde. Das durch die Polymerisation des ersten Schritts in der Polymerisationslösung erhaltene Ethylenpolymer hatte ein MFR von 855 g/10 min, eine Sintertemperatur von 105°C und eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,51 dl/g.

**[0152]** Dann wurde die Polymerisationslösung nach Entfernung von Wasserstoff aus der durch die Polymerisation des ersten Schritts erhaltenen Polymerisationslösung in einen Polymerisationsreaktor für den zweiten Schritt überführt. Zum Polymerisationsreaktor des zweiten Schritts wurden ferner kontinuierlich Ethylen mit einer Geschwindigkeit von 11,5 kg/h, 1-Buten mit einer Geschwindigkeit von 0,3 kg/h und Hexan mit einer Geschwindigkeit von 53 l/h zugeführt, und um die Gaszusammensetzung konstant zu halten, wurden Wasserstoff und Stickstoff kontinuierlich zusammen mit Ethylen und 1-Buten unter den Bedingungen eines 1-Buten/

Ethylen-Molverhältnisses von 0,069, eines Wasserstoff/Ethylen-Molverhältnisses von 0,068 und eine Ethylen-Konzentration von 20,2 mol-% zugegeben, wodurch die Polymerisation von Ethylen und 1-Buten unter den Bedingungen eines Gesamtdrucks von 0,26 MPa und einer Polymerisationstemperatur von 80°C in Gegenwart der durch die Polymerisation des ersten Schritts erhaltenen Polymerisationslösung durchgeführt wurde. Das durch die Polymerisation des zweiten Schritts erhaltene Ethylenpolymer (Ethylen/1-Buten-Copolymer) hatte eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 5,20 dl/g und einen 1-Buten-Gehalt von 4,1 Gew.-%.

**[0153]** Die resultierende Ethylenpolymer-Zusammensetzung hatte eine Dichte von 0,948 g/cm<sup>3</sup>, einen 1-Buten-Gehalt von 2,0 Gew.-%, ein MFR von 0,081 g/10 min, eine Sintertemperatur von 95°C und eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 2,81 dl/g. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem durch die Polymerisation des ersten Schritts erhaltenen Ethylenpolymer und dem durch die Polymerisation des zweiten Schritts erhaltenen Ethylenpolymer betrug 51:49. Die Eigenschaften der Ethylenpolymer-Zusammensetzung sind in Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgeführt.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0154]** Die gleiche kontinuierliche Aufschlammungspolymerisationsvorrichtung wie in Beispiel 1 verwendet wurde eingesetzt. Einem Polymerisationsreaktor für den ersten Schritt wurden die in Synthesebeispiel 2 hergestellte feste Titan-Katalysatorkomponente (A-2) und Triethylaluminium kontinuierlich mit Geschwindigkeiten von 4,2 mmol/h (bezogen auf Titanatome) bzw. 20 mmol/h zugeführt. Dem Polymerisationsreaktor wurden ferner kontinuierlich Ethylen mit einer Geschwindigkeit von 14,1 kg/h und Hexan mit einer Geschwindigkeit von 40 l/h zugeführt, und zur Konstanzhaltung der Gaszusammensetzung wurden kontinuierlich Wasserstoff und Stickstoff zusammen mit Ethylen unter den Bedingungen eines Wasserstoff/Ethylen-Molverhältnisses von 11,4 und einer Ethylen-Konzentration von 6,2 mol-% zugeführt, wodurch die Homopolymerisation von Ethylen unter den Bedingungen eines Gesamtdrucks von 0,51 MPa und einer Polymerisationstemperatur von 85°C durchgeführt wurde. Das durch die Polymerisation des ersten Schritts erhaltene Ethylenpolymer in der Polymerisationslösung hatte ein MFR von 796 g/10 min, eine Sintertemperatur von 102°C und eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,52 dl/g.

**[0155]** Dann wurde die Polymerisationslösung nach Entfernung von Wasserstoff aus der durch die Polymerisation des ersten Schrittes erhaltenen Polymerisationslösung in einen Polymerisationsreaktor für den zweiten Schritt überführt. Dem Polymerisationsreaktor für den zweiten Schritt wurden ferner kontinuierlich Ethylen mit einer Geschwindigkeit von 13,9 kg/h, 1-Buten mit einer Geschwindigkeit von 0,27 kg/h und Hexan mit einer Geschwindigkeit von 53 l/h zugeführt, und zur Konstanzhaltung der Gaszusammensetzung wurden Wasserstoff und Stickstoff kontinuierlich zusammen mit Ethylen und 1-Buten unter den Bedingungen eines 1-Buten/Ethylen-Molverhältnisses von 0,194, eines Wasserstoff/Ethylen-Molverhältnisses von 0,122 und einer Ethylen-Konzentration von 9,2 mol-% zugeführt, wodurch die Polymerisation von Ethylen und 1-Buten unter den Bedingungen eines Gesamtdruckes von 0,27 MPa und einer Polymerisationstemperatur von 80°C in Gegenwart der durch die Polymerisation des ersten Schrittes erhaltenen Polymerisationslösung durchgeführt wurde. Das durch die Polymerisation des zweiten Schrittes erhaltene Ethylenpolymer (Ethylen/1-Buten-Copolymer) hatte eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 5,62 dl/g und einen 1-Buten-Gehalt von 4,1 Gew.-%.

**[0156]** Die resultierende Ethylenpolymer-Zusammensetzung hatte eine Dichte von 0,948 g/cm<sup>3</sup>, einen 1-Buten-Gehalt von 2,0 Gew.-%, ein MFR von 0,063 g/10 min, eine Sintertemperatur von 92°C und eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 3,02 dl/g. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem durch die Polymerisation des ersten Schrittes erhaltenen Ethylenpolymer und dem durch die Polymerisation des zweiten Schrittes erhaltenen Ethylenpolymer betrug 51:49. Die Eigenschaften der Ethylenpolymer-Zusammensetzung sind in Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgeführt.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0157]** Die gleiche kontinuierliche Aufschlammungspolymerisationsvorrichtung wie in Beispiel 1 verwendet wurde eingesetzt. Einem Polymerisationsreaktor für den ersten Schritt wurden die in Synthesebeispiel 2 hergestellte feste Titan-Katalysatorkomponente (A-2) und Triethylaluminium kontinuierlich mit Geschwindigkeiten von 2,5 mmol/h (bezogen auf Titanatome) bzw. 40 mmol/h zugeführt. Dem Polymerisationsreaktor wurden ferner Ethylen mit einer Geschwindigkeit von 12 kg/h und Hexan mit einer Geschwindigkeit von 40 l/h zugeführt, und zur Konstanzhaltung der Gaszusammensetzung wurden Wasserstoff und Stickstoff kontinuierlich zusammen mit Ethylen unter den Bedingungen eines Wasserstoff/Ethylen-Molverhältnisses von 9,3 und einer Ethylen-Konzentration von 8 mol-% zugeführt, wodurch die Homopolymerisation von Ethylen unter den Bedingungen eines Gesamtdrucks von 0,79 MPa und einer Polymerisationstemperatur von 85°C durchgeführt wurde.

de. Das durch die Polymerisation des ersten Schrittes erhaltene Ethylenpolymer in der Polymerisationslösung hatte ein MFR von 836 g/10 min, eine Sintertemperatur von 102°C und eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,51 dl/g.

**[0158]** Dann wurde die Polymerisationslösung nach Entfernung von Wasserstoff aus der durch die Polymerisation des ersten Schrittes erhaltenen Polymerisationslösung in einen Polymerisationsreaktor für den zweiten Schritt überführt. Dem Polymerisationsreaktor für den zweiten Schritt wurden ferner kontinuierlich Ethylen mit einer Geschwindigkeit von 11,5 kg/h, 1-Buten mit einer Geschwindigkeit von 0,26 kg/h und Hexan mit einer Geschwindigkeit von 53 l/h zugeführt, und zur Konstanthaltung der Gaszusammensetzung wurden Wasserstoff und Stickstoff kontinuierlich zusammen mit Ethylen und 1-Buten unter den Bedingungen eines 1-Buten/Ethylen-Molverhältnisses von 0,1, eines Wasserstoff/Ethylen-Molverhältnisses von 0,097 und einer Ethylen-Konzentration von 17,1 mol-% zugeführt, wodurch die Polymerisation von Ethylen und 1-Buten unter den Bedingungen eines Gesamtdruckes von 0,29 MPa und einer Polymerisationstemperatur von 80°C in Gegenwart der durch die Polymerisation des ersten Schrittes erhaltenen Polymerisationslösung durchgeführt wurde. Das durch die Polymerisation des zweiten Schrittes erhaltene Ethylenpolymer (Ethylen/1-Buten-Copolymer) hatte eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 5,18 dl/g und einen 1-Buten-Gehalt von 3,9 Gew.-%.

**[0159]** Die resultierende Ethylenpolymer-Zusammensetzung hatte eine Dichte von 0,949 g/cm<sup>3</sup>, einen 1-Buten-Gehalt von 1,9 Gew.-%, ein MFR von 0,083 g/10 min, eine Sintertemperatur von 92°C und eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 2,80 dl/g. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem durch die Polymerisation des ersten Schrittes erhaltenen Ethylenpolymer und dem durch die Polymerisation des zweiten Schrittes erhaltenen Ethylenpolymer betrug 51:49. Die Eigenschaften der Ethylenpolymer-Zusammensetzung sind in Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 2

Ergebnisse der Polymerisation					
	Katalytische Aktivität (g/g-Katalysator)	MFR (g/10 min)	Schüttdichte (g/ml)	Sinter- temperatur (°C) Erster Schritt/ zweiter Schritt	Mw/Mn
Bsp. 1	10 500	0,079	0,41	105/95	26,5
Bsp. 2	16 500	0,081	0,40	105/95	28,9
Vgl.-bsp. 1	5 100	0,063	0,41	102/92	31,2
Vgl.-bsp. 2	8 300	0,083	0,41	102/92	31,6

Tabelle 3

	Teilchengrößenverteilung (µm) (Gew.-%)							Teilchengrößen- Verteilungsindex
	>850	>500	>250	>180	>100	>75	>45	
Bsp. 1	0,2	0,4	0,2	2,3	54,3	26,2	14,7	1,4
Bsp. 2	0,4	0,4	0,6	6,3	63,6	17,4	9,6	1,4
Vgl.- bsp. 1	5,5	6,5	14,2	11,9	13,8	15,0	23,4	2,8
Vgl.- bsp. 2	2,5	6,1	11,8	8,1	17,6	13,5	30,5	2,5

Tabelle 4

		Kompressibili- tät (%)	Schütt- winkel (Grad)	Spatel- winkel (Grad)	Gleich- förmigkeits- koeffizient	Fließfähigkeits- index (Gesamtheit der Indizes)
Bsp. 1	gemessener Wert	24	41	61	1,8	70,5
	Index	16	17	14,5	23	
Bsp. 2	gemessener Wert	22	42	62	1,8	67
	Index	16	16	12	23	
Vgl.-bsp. 1	gemessener Wert	28	67	87	3,5	44
	Index	12	2	7	23	
Vgl.-bsp. 2	gemessener Wert	31	70	90	2,9	40
	Index	10	2	5	23	



## Referenzbeispiel 1

**[0160]** In einen 1 l-Autoklav wurden 500 ml gereinigtes n-Heptan in einer Stickstoffatmosphäre gegeben. Dann wurden 0,5 mmol Triethylaluminium und 0,03 mmol (bezogen auf Titanatome) einer Hexan-Suspension der in Synthesebeispiel 3 erhaltenen festen Titan-Katalysatorkomponente (A-3) hinzugegeben. Danach wurde die Temperatur des Systems auf 80°C erwärmt, und Wasserstoff wurde so zugeführt, daß der Druck 0,5 MPa erreichte. Dann wurde Ethylen kontinuierlich für 1,5 Stunden zugeführt, so daß der Gesamtdruck 0,6 MPa erreichte. Die Polymerisationstemperatur wurden auf 80°C gehalten.

**[0161]** Nach Beendigung der Polymerisation wurde das resultierende Ethylenpolymer vom n-Heptan-Lösungsmittel abgetrennt und getrocknet.

**[0162]** Nach dem Trocknen wurden 106,6 g eines pulverförmigen Polymers erhalten. Das pulverförmige Polymer hatte ein MFR von 71 g/10 min und eine scheinbare Schüttdichte von 0,35 g/ml.

**[0163]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Teilchengrößenverteilung des pulverförmigen Polymers ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Teilchen- durchmesser	Mehr als 850 $\mu\text{m}$	850-500 $\mu\text{m}$	500-250 $\mu\text{m}$	250-180 $\mu\text{m}$	180-100 $\mu\text{m}$	100-75 $\mu\text{m}$	75-45 $\mu\text{m}$	kleiner als 45 $\mu\text{m}$
Gew.-%	0,4	0,4	0,6	1,4	49,8	31,3	15,3	0,8

Referenzbeispiel 2

**[0164]** Die Polymerisation wurde in der gleichen Weise wie in Referenzbeispiel 1 durchgeführt, außer daß die feste Titan-Katalysatorkomponente (A-4) anstelle der festen Titan-Katalysatorkomponente (A-3) verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Referenzbeispiel 3

**[0165]** Die Polymerisation wurde in der gleichen Weise wie in Referenzbeispiel 1 durchgeführt, außer daß die feste Titan-Katalysatorkomponente (A-5) anstelle der festen Titan-Katalysatorkomponente (A-3) verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Referenzbeispiel 4

**[0166]** Die Polymerisation wurde in der gleichen Weise wie in Referenzbeispiel 1 durchgeführt, außer daß die feste Titan-Katalysatorkomponente (A-6) anstelle der festen Titan-Katalysatorkomponente (A-3) verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Referenzbeispiel 5

**[0167]** Die Polymerisation wurde in der gleichen Weise wie in Referenzbeispiel 1 durchgeführt, außer daß die feste Titan-Katalysatorkomponente (A-7) anstelle der festen Titan-Katalysatorkomponente (A-3) verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Referenzbeispiel 6

**[0168]** Die Polymerisation wurde in der gleichen Weise wie in Referenzbeispiel 1 durchgeführt, außer daß die feste Titan-Katalysatorkomponente (A-8) anstelle der festen Titan-Katalysatorkomponente (A-3) verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Referenzbeispiel 7

**[0169]** Die Polymerisation wurde in der gleichen Weise wie in Referenzbeispiel 1 durchgeführt, außer daß die feste Titan-Katalysatorkomponente (A-9) anstelle der festen Titan-Katalysatorkomponente (A-3) verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Ergebnisse der Polymerisation						
	Aktivität (g-PE/g- Katalysator)	MFR (g/10 min)	Schütt- dichte (g/ml)	Teilchengrößenverteilung (Gew.-%)		
				>500 µm	500-45 µm	< 45µm
Ref.-bsp. 1	12 200	71	0,35	0,8	98,4	0,8
Ref.-bsp. 2	12 500	60	0,35	0,8	99,2	0,0
Ref.-bsp. 3	12 100	68	0,34	1,0	99,0	0,0
Ref.-bsp. 4	9 200	36	0,33	0,1	99,8	0,1
Ref.-bsp. 5	7 400	46	0,28	0,3	99,6	0,1
Ref.-bsp. 6	7 700	88	0,29	1,6	86,1	12,3
Ref.-bsp. 7	9 200	69	0,34	0,2	99,3	0,5

## Formbeispiel 1

**[0170]** Die Teilchen aus der in Beispiel 2 erhaltenen Ethylenpolymer-Zusammensetzung wurden durch eine kreisförmige Schlitzdüse extrudiert und mit einem vorgeschriebenen Luftstrom zum Erhalt einer Folie aufgeblasen. Die Harztemperatur bei der Extrusion der Ethylenharz-Zusammensetzung betrug 210°C. Die Höhe der Kristallisationsgrenze über der Düsenoberfläche betrug das 13-fache des Düsendurchmessers, und das Aufblasverhältnis betrug das 3-fache.

**[0171]** Die mittlere Dicke, Dickenvariation und Elmendorff-Reißfestigkeit (Maschinenrichtung und Querrichtung) der resultierenden Folie sind in Tabelle 7 aufgeführt.

## Formvergleichsbeispiel 1

**[0172]** Eine Folie wurde in der gleichen Weise wie in Formbeispiel 1 erhalten, außer daß die Teilchen aus der in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Ethylenpolymer-Zusammensetzung anstelle der Teilchen aus der in Beispiel 2 erhaltenen Ethylenpolymer-Zusammensetzung verwendet wurden. Die mittlere Dicke, Dickenvariation und Elmendorff-Reißfestigkeit (Maschinenrichtung und Querrichtung) der resultierenden Folie sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

	Foliendicke		Elmendorff-Reißfestigkeit (N/cm)	
	Mittlere Dicke (µm)	Dickenvariation (µm)	Maschinenrichtung	Querrichtung
Form-bsp. 1	20,2	1,4	71	810
Form-vgl.-bsp. 1	20,1	1,9	65	660

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung, umfassend:

(I) einen Schritt des Polymerisierens von Ethylen oder Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen zur Herstellung eines Ethylenpolymers (i) mit einem  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von nicht mehr als 30 Gew.-% und einer Grenzviskosität  $[\eta]$  vom wenigstens 1,5-fachen der Grenzviskosität des folgenden Ethylenpolymers (ii) und im Bereich von 1 bis 12 dl/g und

(II) einen Schritt des Polymerisierens von Ethylen oder Ethylen und einem anderen  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen zur Herstellung eines Ethylenpolymers (ii) mit einem  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% und einer Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,3 bis 3 dl/g,

wobei die Schritte (I) und (II) einen Ethylen-Polymerisationskatalysator verwenden, der eine feste Titan-Katalysatorkomponente enthält, die durch Kontaktieren von (a) einer flüssigen Magnesium-Verbindung mit (b) einer flüssigen Titan-Verbindung in Gegenwart von (c) einer Organosilicium-Verbindung erhalten wird, worin der Schritt (II) in Gegenwart des im Schritt (I) erhaltenen Ethylenpolymers (i) durchgeführt wird oder der Schritt (I) in Gegenwart des im Schritt (II) erhaltenen Ethylenpolymers (ii) durchgeführt wird, um eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit einer Grenzviskosität  $[\eta]$  von 1 bis 6 dl/g und einer Dichte von nicht weniger als 0,94 g/cm<sup>3</sup> herzustellen.

2. Verfahren zur Herstellung einer Ethylenpolymer-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin der Schritt (I) und der Schritt (II) jeweils durch Aufschlammungspolymerisation durchgeführt werden.

3. Teilchen aus der durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2 erhaltenen Ethylenpolymer-Zusammensetzung, umfassend eine Ethylenpolymer-Zusammensetzung mit einer Schmelzflußgeschwindigkeit, gemessen bei 190°C gemäß ASTM D 1238E, von 0,0001 bis 0,5 g/10 min und einer Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ) von 20 bis 45, und mit:  
einem Teilchengrößen-Verteilungsindex, bestimmt durch die folgende Formel, von 1,1 bis 2,0,

**Teilchengrößen-Verteilungsindex =**

$$\sqrt{\text{Polymer-D}_{84} / \text{Polymer-D}_{16}}$$

worin Polymer-D<sub>16</sub> der erhaltene Teilchendurchmesser ist, wenn 16 Gew.-% der gesamten Teilchen der Ethylenpolymer-Zusammensetzung gesiebt werden können, und Polymer-D<sub>84</sub> der erhaltene Teilchendurchmesser ist, wenn 84 Gew.-% der gesamten Teilchen der Ethylenpolymer-Zusammensetzung gesiebt werden können, einer Schüttdichte von 0,30 bis 0,45 g/ml und einem Fließfähigkeitsindex von 45 bis 90.

4. Folie, erhalten aus den Teilchen aus der Ethylenpolymer-Zusammensetzung gemäß Anspruch 3 und mit geringer Dickenvariation und ausgezeichneter Reißfestigkeit.

Es folgen keine Zeichnungen