



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 08 657 T2** 2004.03.18

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 159 311 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 08 657.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/04765**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 909 825.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/52066**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **04.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.03.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 10/00**

C08F 4/64, C08F 4/68, C08F 4/69

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**FORD, Ray, Randa, Longview, US; AMES, Albert,
William, Longview, US; DOOLEY, Alan, Kenneth,
Longview, US; VANDERBILT, James, Jeffrey,
Longview, US; WONDERS, George, Alan,
Longview, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHYLEN**

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymerisationsverfahren für die Produktion eines Polyethylens. Vorzugsweise weist das Polyethylen ein verringertes Maß an extrahierbaren Stoffen auf. Folien, die aus dem Polyethylen hergestellt werden, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie verbesserte Festigkeitseigenschaften besitzen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

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

[0003] Ein besonders nützlich Polymerisationsmedium für die Erzeugung von Polyethylen-Polymeren ist ein Gasphasen-Verfahren. Beispiele dafür sind in den US-Patenten Nr. 3,709,853; 4,003,712; 4,011,382; 4,302,566; 4,543,399; 4,882,400; 5,352,749 und 5,541,270 und im kanadischen Patent Nr. 991,798 and im belgischen Patent Nr. 839 380 angegeben.

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

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

[0006] Die Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Polymerisationskatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ bei der Herstellung von Polyethylen ist im US-Patent Nr. 3,354,139 und in den europäischen Patenten Nr. EP 0 529 977 B1 und EP 0 703 246 A1 offenbart. Wie offenbart, können die halogenierten Kohlenwasserstoffe die Rate der Ethan-Bildung verringern, die Katalysatoreffizienz verbessern und für andere Auswirkungen sorgen. Typisch für derartige halogenierte Kohlenwasserstoffe sind Monohalogen- und Polyhalogen-substituierte gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoff-Atomen. Beispielhafte aliphatische Verbindungen umfassen Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Methylenjodid, Chloroform, Bromoform, Iodoform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Tetraiodkohlenstoff, Ethylchlorid, Ethylbromid, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, Methylchloroform, Perchlorethylen und dergleichen. Beispielhafte alicyclische Verbindungen schließen Chlorcyclopropan, Tetrachlorcyclopentan und dergleichen ein. Beispielhafte aromatische Verbindungen schließen Chlorbenzol, Hexabrombenzol, Benzotrifluorid und dergleichen ein. Diese Verbindungen können einzeln oder als deren Mischungen verwendet werden.

[0007] Es ist bei der Polymerisation von Olefinen, insbesondere wenn Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ verwendet werden, wohlbekannt, gegebenenfalls Elektronendonatoren zu verwenden. Derartige Elektronendonatoren unterstützen häufig die Erhöhung der Effizienz des Katalysators und/oder die Steuerung der Stereospezifität des Polymers, wenn ein Olefin außer Ethylen polymerisiert wird. Elektronendonatoren, typisch als Lewis-Basen bekannt, werden, wenn sie während des Katalysator-Herstellungsschritts verwendet werden, als innere Elektronendonatoren bezeichnet. Elektronendonatoren werden, wenn sie nicht während des Katalysator-Herstellungsschritts verwendet werden, als äußere Elektronendonatoren bezeichnet. Beispielsweise kann der äußere Elektronendonator zu dem vorgebildeten Katalysator, zu dem Vorpolymer und/oder zu dem Polymerisationsmedium gegeben werden.

[0008] Die Verwendung von Elektronendonatoren auf dem Gebiet der Propylen-Polymerisation ist wohlbekannt, und sie werden hauptsächlich verwendet, um die ataktische Form des Polymers zu verringern und die Produktion von isotaktischen Polymeren zu erhöhen. Die Verwendung von Elektronendonatoren verbessert allgemein die Produktivität des Katalysators bei der Herstellung von isotaktischem Polypropylen. Dies ist allgemein im US-Patent Nr. 4,981,930 gezeigt.

[0009] Auf dem Gebiet der Ethylen-Polymerisation, wenn Ethylen mindestens etwa 70 Gew.-% der Gesamt-Monomere ausmacht, die in dem Polymer vorliegen, werden Elektronendonatoren verwendet, um die Molekulargewichts-Verteilung (MGV) des Polymers und die Aktivität des Katalysators in dem Polymerisationsmedium zu steuern. Beispielhafte Patente, welche die Verwendung von inneren Elektronendonatoren bei der Herstellung von linearem Polyethylen beschreiben, sind die US-Patente Nr. 3,917,575; 4,187,385; 4,256,866;

4,293,673; 4,296,223; Reissue 33,683; 4,302,565; 4,302,566; und 5,470,812. Die Verwendung eines äußeren Monoether-Elektronendonors, wie Tetrahydrofuran (THF), um die Molekulargewichtsverteilung zu steuern, ist im US-Patent Nr. 5,055,535 gezeigt, und die Verwendung von äußeren Elektronendonatoren, um die Reaktivität von Katalysatorteilchen zu steuern, ist im US-Patent Nr. 5,410,002 beschrieben.

[0010] Erläuternde Beispiele für Elektronendonatoren umfassen Carbonsäuren, Carbonsäureester, Alkohole, Ether, Ketone, Amine, Amide, Nitrile, Aldehyde, Thioether, Thioester, Kohlensäureester, Organosilicium-Verbindungen, die Sauerstoff-Atome enthalten, und Phosphor-, Arsen- oder Antimonverbindungen, die durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Atom an eine organische Gruppe gebunden sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung umfasst die Einführung eines Polymerisationskatalysators vom Ziegler-Natta-Typ, von Tetrahydrofuran (THF) als äußerem Elektronendonator und von Trimethylaluminium (TMA) als Cokatalysator in ein Polymerisationsmedium, das Ethylen und gegebenenfalls mindestens ein anderes Olefin enthält. Gegebenenfalls kann eine halogenierte Kohlenwasserstoff-Verbindung in dem Polymerisationsmedium verwendet werden. Das THF und/oder das TMA können auf irgendeine Weise zu dem Polymerisationsmedium gegeben werden. Das THF und/oder das TMA können zu dem Katalysator unmittelbar vor der Zugabe zu dem Polymerisationsmedium gegeben werden oder getrennt von dem Katalysator auf irgendeine in der Technik bekannte Weise zu dem Polymerisationsmedium gegeben werden. Beispielsweise kann das THF gegebenenfalls mit dem TMA-Cokatalysator vorgemischt werden.

[0012] Wenn ein Gasphasen-Fließbettverfahren für die Polymerisation des Ethylens verwendet wird, kann es vorteilhaft sein, das THF vor den Wärmeabfuhrmitteln, z. B. dem Wärmeaustauscher, zuzusetzen, um die Verschmutzungsgeschwindigkeit der Wärmeabfuhrmittel herabzusetzen.

[0013] Jede Erwähnung hierin von Elementen des Gruppen des Periodensystems wird mit Bezug auf das Periodensystem der Elemente gemacht, wie es in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985, veröffentlicht ist. In dieser Zählweise werden die Gruppen als 1 – 18 nummeriert.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die gegenwärtigen Erfinder haben unerwartet entdeckt, dass eine spezielle Kombination eines Ziegler-Natta-Katalysators, eines Trimethylaluminium (TMA)-Cokatalysators und von Tetrahydrofuran (THF) als äußerem Elektronendonator es möglich macht, ein Polyethylen auf verbesserte Weise zu erzeugen. Vorzugsweise weist das resultierende Polyethylen einen verringerten Grad an extrahierbaren Stoffen auf. Weiter weisen Folien, die aus diesen Polyethylenen erzeugt werden, unerwartet hohe Schlagzähigkeiten auf, wie sie durch die Fallbolzenschlag-Werte bestimmt werden, und weisen eine gute Ausgeglichenheit von Maschinenrichtungs-(MR-) und Querrichtungs-(QR-)Zerreißwerten auf.

[0015] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung jedes geeigneten Verfahrens durchgeführt werden. Beispielsweise kann eine Polymerisation in Suspension, in Lösung, in superkritischen oder in Gasphasen-Medien verwendet werden. Alle diese Polymerisationsverfahren sind in der Technik wohlbekannt.

[0016] Ein besonders wünschenswertes Verfahren zur Erzeugung von Polyethylen-Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Gasphasen-Polymerisationsverfahren, das vorzugsweise einen Fließbett-Reaktor verwendet. Diese Art von Reaktor und Mittel zum Betreiben des Reaktors sind wohlbekannt und sind vollständig in den US-Patenten Nr. 3,709,853; 4,003,712; 4,011,382; 4,012,573; 4,302,566; 4,543,399; 4,882,400; 5,352,749; 5,541,270; in dem kanadischen Patent Nr. 991,798 und in dem belgischen Patent Nr. 839 380 beschrieben. Diese Patente offenbaren Gasphasen-Polymerisationsverfahren, in denen das Polymerisationsmedium entweder mechanisch gerührt oder durch den kontinuierlichen Strom des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels fluidisiert wird. Der gesamte Inhalt dieser Patente wird hierin durch Bezugnahme aufgenommen.

[0017] Allgemein kann das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung als kontinuierliches Gasphasen-Verfahren, wie ein Fließbett-Verfahren, bewirkt werden. Ein Fließbett-Reaktor zur Verwendung der vorliegenden Erfindung umfasst typisch eine Reaktionszone und eine sogenannte Geschwindigkeitsverringerszone. Die Reaktionszone umfasst ein Bett aus wachsenden Polymerteilchen, gebildeten Polymerteilchen und einer geringeren Menge an Katalysatorteilchen, die durch den kontinuierlichen Strom des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels zur Entfernung von Polymerisationswärme durch die Reaktionszone hindurch fluidisiert werden. Gegebenenfalls können einige der im Kreis geführten Gase gekühlt und verdichtet werden, um Flüssigkeiten zu bilden, welche die Wärmeabfuhr-Kapazität des zirkulierenden Gasstroms erhöhen, wenn er wieder in die Reaktionszone eingeführt wird. Eine geeignete Gasstrom-Geschwindigkeit kann leicht durch einfache Experimente bestimmt werden. Die Ergänzung von gasförmigem Monomer in dem zirkulierenden Gasstrom findet bei einer Rate statt, die gleich der Rate ist, mit der teilchenförmiges Polymerprodukt

und damit assoziiertes Monomer aus dem Reaktor abgezogen wird, und die Zusammensetzung des Gases, welches durch den Reaktor tritt, wird so eingestellt, dass eine im Wesentlichen stationäre Gaszusammensetzung innerhalb der Reaktionszone aufrechterhalten wird. Das Gas, welches die Reaktionszone verlässt, wird durch die Geschwindigkeitsverringerungszone geleitet, in der mitgerissene Teilchen entfernt werden. Feinere mitgerissene Teilchen und Staub können in einem Zyklon und/oder einem feinen Filter entfernt werden. Das Gas wird durch einen Wärmeaustauscher geleitet, in dem die Polymerisationswärme abgeführt wird, in einem Verdichter verdichtet und dann in die Reaktionszone zurückgeführt.

[0018] In mehr Einzelheit liegt hierin die Reaktionstemperatur des Fließbett-Verfahrens im Bereich von etwa 30°C bis etwa 110°C. Im Allgemeinen wird die Reaktortemperatur bei der höchsten Temperatur betrieben, die möglich ist, wenn man die Sintertemperatur des Polymerprodukts innerhalb des Reaktors berücksichtigt.

[0019] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist für die Produktion von Homopolymeren von Ethylen und/oder Copolymeren, Terpolymeren und dergleichen von Ethylen und mindestens einem oder mehreren anderen Olefinen geeignet. Vorzugsweise sind die Olefine α -Olefine. Die Olefine können beispielsweise 3–16 Kohlenstoff-Atome enthalten. Besonders bevorzugt für die Herstellung hierin durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung sind lineare Polyethylene. Derartige lineare Polyethylene sind bevorzugt lineare Homopolymere von Ethylen und lineare Copolymere von Ethylen und mindestens einem α -Olefin, worin der Ethylen-Gehalt mindestens etwa 70 Gew.-% der gesamten beteiligten Monomere beträgt. Beispielhafte α -Olefine, die hierin verwendet werden können, sind Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 4-Methylpent-1-en, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen und dergleichen. Ebenfalls hierin verwendbar sind Polyene, wie 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, 4-Vinylcyclohex-1-en, 1,5-Cyclooctadien, 5-Vinyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen, und Olefine, die in situ in dem Polymerisationsmedium gebildet werden. Wenn Olefine in situ in dem Polymerisationsmedium gebildet werden, kann die Bildung von linearen Polyethylenen stattfinden, die eine langkettige Verzweigung enthalten.

[0020] Die Polymerisationsreaktion der vorliegenden Erfindung wird in Anwesenheit eines Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ durchgeführt. In dem Verfahren der Erfindung kann der Katalysator auf irgendeine in der Technik bekannte Weise eingeführt werden. Beispielsweise kann der Katalysator direkt in das Polymerisationsmedium in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen freifließenden Pulvers eingeführt werden. Der Katalysator kann auch in Form eines deaktivierten Katalysators oder in Form eines Vorpolymers verwendet werden, das erhalten wird, indem man den Katalysator in Anwesenheit eines Cokatalysators mit einem oder mehreren Olefinen in Kontakt bringt.

[0021] Die Ziegler-Natta-Katalysatoren sind in der Industrie wohlbekannt. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren umfassen in der einfachsten Form eine Übergangsmetall-Verbindung und eine organometallische Cokatalysator-Verbindung. Das Metall der Übergangsmetall-Verbindung ist ein Metall der Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente, wie in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985, veröffentlicht. In dieser Zählweise werden die Gruppen als 1–18 nummeriert. Beispiele für derartige Übergangsmetalle sind Titan, Zirkonium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und dergleichen und deren Mischungen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Chrom und in einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall Titan. Der Ziegler-Natta-Katalysator kann gegebenenfalls Magnesium und Chlor enthalten. Derartige Magnesium- und Chlor-haltige Katalysatoren können auf in der Technik bekannte Weise hergestellt werden.

[0022] Der Cokatalysator, der zu dem Polymerisationsmedium der vorliegenden Erfindung gegeben wird, ist Trimethylaluminium (TMA).

[0023] In dem Fall, in dem eine vorpolymerisierte Form des Katalysators verwendet werden soll, kann die organometallische Cokatalysator-Verbindung, die verwendet wird, um das Vorpolymer zu bilden, irgendeine organometallische Verbindung sein, die ein Metall der Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und 14 des oben beschriebenen Periodensystems enthält. Beispiele für derartige Metalle sind Lithium, Magnesium, Kupfer, Zink, Bor, Silicium und dergleichen. Jedoch wird, wenn ein Vorpolymer verwendet wird, TMA immer noch als Cokatalysator in dem Polymerisationsmedium verwendet.

[0024] Das Katalysatorsystem kann zusätzlich zu der Übergangsmetall-Komponente, THF als äußerem Elektronendonator und TMA als Cokatalysator-Komponente herkömmliche Komponenten enthalten. Beispielsweise können ein oder mehrere innere Elektronendonatoren, die in der Technik bekannt sind, ein oder mehrere halogenierte Kohlenwasserstoffe und dergleichen zugesetzt werden.

[0025] Der Ziegler-Natta-Katalysator kann durch irgendein in der Technik bekanntes Verfahren hergestellt werden. Der Katalysator kann in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen freifließenden Pulvers vorliegen. Die verwendete Menge des Ziegler-Natta-Katalysators ist diejenige, die ausreicht, um die Produktion der gewünschten Menge des Polyethylens zu ermöglichen.

[0026] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird TMA in irgendeiner Menge, die ausreicht, um die Produktion des gewünschten Polyethylens zu bewirken, zu dem Polymerisationsmedium gegeben. Es wird bevorzugt, TMA in einem Molverhältnis TMA zu Übergangsme-

tall-Komponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 100 : 1 einzuverleiben. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt das Molverhältnis TMA zu Übergangsmetall-Komponente im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 50 : 1.

[0027] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird THF auf irgendeine Weise als äußerer Elektronendonator zugesetzt. Beispielsweise kann das THF zu dem vorgebildeten Katalysator, zu dem Vorpolymer während des Vorpolymerisationsschritts, zu dem vorgebildeten Vorpolymer und/oder zu dem Polymerisationsmedium gegeben werden. Das THF kann gegebenenfalls mit dem TMA-Co-Katalysator vorgemischt werden. Das THF wird in irgendeiner Menge zugesetzt, die ausreicht, um die Produktion des gewünschten Polyethylens zu bewirken. Es wird bevorzugt, das THF in einem Molverhältnis THF zu Übergangsmetall-Komponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 100 : 1 einzuverleiben. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt das Molverhältnis THF zu Übergangsmetall-Komponente im Bereich von etwa 0,1 : 1 bis etwa 50 : 1.

[0028] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung können andere herkömmliche Zusätze zugesetzt werden, die allgemein in Verfahren zur Polymerisation von Olefinen verwendet werden. Speziell kann irgendein halogener Kohlenwasserstoff, einschließlich der vorstehend erwähnten, und bevorzugt Chloroform zugesetzt werden. Das Molverhältnis halogener Kohlenwasserstoff zur Übergangsmetall-Komponente des Ziegler-Natta-Katalysators liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 1 : 1.

[0029] Das Molekulargewicht des Polyethylens, das durch die vorliegende Erfindung erzeugt wird, kann auf irgendeine bekannte Weise, z. B. unter Verwendung von Wasserstoff, gesteuert werden. Die Molekulargewichts-Steuerung kann durch eine Erhöhung des Schmelzindex (I_2) des Polymers nachgewiesen werden, wenn das Molverhältnis von Wasserstoff zu Ethylen in dem Polymerisationsmedium erhöht wird.

[0030] Die Molekulargewichts-Verteilung des durch die vorliegende Erfindung produzierten Polyethylens wird durch das Schmelzflussverhältnis (MFR) ausgedrückt. Vorzugsweise weisen die Polyethylene MFR-Werte auf, die von 24 bis 34 variieren, und weisen Dichten im Bereich von etwa 0,880 g/cm³ bis etwa 0,964 g/cm³ auf.

[0031] Die Polyethylene der vorliegenden Erfindung können durch irgendein in der Technik bekanntes Verfahren zu Folien verarbeitet werden. Beispielsweise können Folien durch wohlbekannte Gießfolien-, Glasfolien- und Extrusionsbeschichtungs-Techniken hergestellt werden.

[0032] Weiter können die Polyethylene durch irgendeine der wohlbekannten Techniken zu anderen Erzeugnissen, wie Formkörpern, verarbeitet werden.

[0033] Die Erfindung wird mit Bezug auf die folgenden Beispiele leichter verstanden. Es gibt natürlich viele andere Formen dieser Erfindung, die dem Fachmann in den Sinn kommen werden, wenn die Erfindung voll offenbart worden ist, und man wird demgemäß anerkennen, dass diese Beispiele lediglich für den Zweck der Erläuterung angegeben werden und den Bereich dieser Erfindung auf keinerlei Weise beschränken sollen.

Beispiele

[0034] In den folgenden Beispielen wurden die nachstehend angeführten Testverfahren bei der Bewertung der analytischen Eigenschaften der Polyethylene hierin und bei der Bewertung der physikalischen Eigenschaften der Folien der Beispiele verwendet.

- a) Der Fallbolzenschlag wird gemäß ASTM D-1709, Methode A; mit einem 38,1 mm-Fallbolzen mit einem glatten phenolischen Kopf und einer Fallhöhe von 0,66 Meter bestimmt. Filmdicke etwa 1 mil;
- b) Zerreißen in Maschinenrichtung, MR_{ZER} (g/mil): ASTM D-1922;
- c) Zerreißen in Querrichtung, QR_{ZER} (g/mil): ASTM D-1922;
- d) die Dichte wird gemäß ASTM D-4883 aus einer Platte bestimmt, die gemäß ASTM D1928 hergestellt wurde;
- e) der Schmelzindex (MI), I_2 wird gemäß ASTM D-1238, Bedingung E, gemessen bei 190°C, bestimmt und als Dezigramm pro Minute mitgeteilt;
- f) der Hochlast-Schmelzindex (HLMI), I_{21} , wird gemäß ASTM D-1238, Bedingung F, gemessen beim 10,0-fachen des Gewichts, das beim Schmelzindex-Test I_2 oben verwendet wird, gemessen;
- g) das Schmelzflussverhältnis (MFR) = I_{21}/I_2 oder Hochlast-Schmelzindex/Schmelzindex;
- h) Ether-extrahierbares Material: eine pulverförmige Polymerprobe in einer Menge von etwa 100 g wird vor jeglicher Compoundierungsstufe aus den Reaktor erhalten. Die Probe wird in eine ausgewogene Extraktionshülse gegeben und bis zu den nächsten 0,1 mg gewogen. Die Extraktionshülse, welche die Probe enthält, wird dann in einen Soxhlet-Extraktor gegeben und kontinuierlich 6 Stunden mit Ether extrahiert. Die Extraktionshülse, welche die Probe enthält, die extrahiert worden ist, wird dann über eine zweistündige Zeitspanne im Vakuum bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet. Das Ether-extrahierbare Material wird dann als Gewichts-Bruchteil der Probe, die sich in dem Ether gelöst hat, bezüglich des ursprünglichen Probengewichts normiert mitgeteilt. Beispielsweise zeigt ein Ether-extrahierbares Material von 2% an, dass 2 Gew.-% des Polymers durch den Ether extrahiert worden sind; und
- i) n-Hexan-extrahierbares Material –177.1520 (wird gemäß 21 CFR Option 2) bestimmt. Spezieller wird eine

etwa 1 Quadratinch-Filmtestprobe mit einer Dicke ≤ 4 mil, die $2,5 \pm 0,05$ Gramm wiegt, in einen ausgewogenen Probenkorb gegeben und genau auf die nächsten 0,1 Milligramm gewogen. Der Probenkorb, der die Testprobe enthält, wird dann in ein 2 l-Extraktionsgefäß gegeben, das etwa 1 l n-Hexan enthält. Der Korb wird so angeordnet, dass er sich vollständig unterhalb dem Pegel des n-Hexan-Lösungsmittels befindet. Die Proben-Harzfolie wird 2 Stunden bei $49,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ extrahiert, und dann wird der Korb über den Lösungsmittel-Pegel angehoben, um sofort abzutropfen. Der Korb wird entfernt, und der Inhalt wird durch mehrmaliges Eintauchen in frisches n-Hexan gespült. Man lässt den Korb zwischen den Spülungen trocknen. Das überschüssige Lösungsmittel wird entfernt, indem man den Korb kurz mit einem Strom von Stickstoff oder trockener Luft abbläst. Der Kolben wird 2 Stunden bei $80 \pm 5^\circ\text{C}$ in einen Vakuumofen gegeben. Nach 2 Stunden wird er entfernt und in einen Exsikkator gegeben, um ihn auf Raumtemperatur abzukühlen (etwa 1 Stunde). Nach dem Abkühlen wird der Korb wieder auf die nächsten 0,1 Milligramm gewogen. Der Prozentsatz an n-Hexan-extrahierbarem Gehalt wird dann aus dem Gewichtsverlust der ursprünglichen Probe berechnet.

[0035] Der hierin verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wurde gemäß Beispiel 1-a der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt.

[0036] Das Vorpolymer, das hierin in den Beispielen 1–7 verwendet wurde, wurde gemäß Beispiel 1-b der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt. Ein Vorpolymer, das etwa 34 g Polyethylen pro Millimol Titan enthielt, wurde so erhalten.

[0037] Das Polymerisationsverfahren, das hierin in den Beispielen 1–7 verwendet wurde, wurde in einem Fließbettreaktor für die Gasphasen-Polymerisation durchgeführt, welcher aus einem vertikalen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,9 Metern und einer Höhe von 6 Metern bestand und auf dem eine Geschwindigkeitsverringerungs-Kammer montiert war. Der Reaktor ist in seinem unteren Teil mit einem Fluidisierungsgitter und mit einer äußeren Leitung für Rückführgas versehen, welche den oberen Teil der Geschwindigkeitsverringerungs-Kammer mit dem unteren Teil des Reaktors an einem Punkt unterhalb des Fluidisierungsgitters verbindet. Die Rückführleitung ist mit einem Verdichter für zirkulierendes Gas und mit einem Wärmeübertragungsmittel, wie einem Wärmeaustauscher, ausgestattet. Speziell beschicken die Leitungen für die Zufuhr von Ethylen, einem Olefin, wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandteile der gasförmigen Reaktionsmischung darstellen, die durch das Fließbett tritt, die Rückführleitung. Oberhalb des Fluidisierungsgitters enthält der Reaktor ein Fließbett, welches aus einem Polyethylen-Pulver besteht, das aus Teilchen mit einem Gewichtsmittel des Durchmessers von etwa 0,5 mm bis etwa 1,4 mm zusammengesetzt ist. Die gasförmige Reaktionsmischung, die Ethylen, Olefin-Comonomer, Wasserstoff, Stickstoff und kleinere Mengen an anderen Komponenten enthält, tritt unter einem Druck im Bereich von etwa 290 psig bis etwa 300 psig mit einer aufsteigenden Fluidisierungsgeschwindigkeit, die hierin einfach als Fluidisierungsgeschwindigkeit bezeichnet wird, im Bereich von etwa 1,8 Fuß pro Sekunde bis etwa 2,0 Fuß pro Sekunde durch das Fließbett.

[0038] Weiter wird in jedem der Beispiele 1–7 ein wie oben beschriebener Katalysator in Vorpolymer-Form intermittierend in den Reaktor eingeführt. Der Katalysator enthält Magnesium, Chlor und Titan. Die Vorpolymer-Form enthält etwa 34 g Polyethylen pro Millimol Titan und eine Menge an Tri-n-octylaluminium (TnOA), so dass das Molverhältnis Al/Ti gleich etwa 1,1 : 1 ist. In Beispiel 8 wird der Ziegler-Natta-Katalysator direkt in den Reaktor eingeführt, ohne dass er zu einem Vorpolymer gebildet worden ist. Die Rate der Einführung des Vorpolymeres oder des Katalysators in den Reaktor wird bei jedem gegebenen Satz von Bedingungen so angepasst, dass die gewünschte Produktionsrate erzielt wird. Während der Polymerisation wird eine Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in n-Hexan bei einer Konzentration von etwa 2 Gew.-% kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung an einem Punkt eingeführt, der stromabwärts von dem Wärmeübertragungsmittel angeordnet ist. Die Einspeisungsrate von TMA ist als Molverhältnis TMA zu Titan (TMA/Ti) ausgedrückt und ist als das Verhältnis der TMA-Einspeisungsrate (in Mol TMA pro Stunde) zu der Katalysator- oder Vorpolymer-Einspeisungsrate (in Mol Titan pro Stunde) definiert. Gleichzeitig wird eine Lösung von Chloroform (CHCl_3) in n-Hexan bei einer Konzentration von etwa 0,5 Gew.-% kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Einspeisungsrate von CHCl_3 wird als Molverhältnis CHCl_3 zu Titan (CHCl_3) ausgedrückt und ist als das Verhältnis der CHCl_3 -Einspeisungsrate (in Mol CHCl_3 pro Stunde) zu der Katalysator- oder Vorpolymer-Einspeisungsrate (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

[0039] Wenn ein äußerer Donor in irgendeinem der folgenden Beispiele verwendet wird, handelt es sich um THF. Eine Lösung von Tetrahydrofuran (THF) in n-Hexan bei einer Konzentration von etwa 1 Gew.-% kann kontinuierlich in die Leitung für die Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt werden. Die Einspeisungsrate von THF wird als das Molverhältnis THF zu Titan (THF) ausgedrückt und ist als das Molverhältnis der THF-Einspeisungsrate (in Mol THF pro Stunde) zu der Katalysator- oder Vorpolymer-Einspeisungsrate (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

[0040] Die Produktivität des Katalysators oder Vorpolymeres (Produktivität) ist das Verhältnis von Pfund erzeugtem Polyethylen pro Pfund Katalysator oder Vorpolymer, der bzw. das in den Reaktor gegeben wurde. Die

Aktivität des Katalysators oder Vorphymers ist als Gramm Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro Bar Ethylen-Druck ausgedrückt.

BEISPIEL 1

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit THF als äußerem Elektronendonator

[0041] Die Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan betrug 7. Das Molverhältnis CHCl_3 zu Titan betrug 0,06. Das Verfahren wurde unter Zugabe von Tetrahydrofuran (THF) als äußerem Elektronendonator bei einem Molverhältnis THF zu Titan von 3 durchgeführt. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein lineares Polyethylen, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 606 lb/h (Pfund pro Stunde) aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Katalysators betrug 179 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorphymers, was einer Aktivität von 261 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro Bar Ethylen-Partialdruck entspricht.

[0042] Das lineare Polyethylen wies eine Dichte von $0,918 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_2/I_2 , betrug 30, und das Ether-extrahierbare Material betrug 2,8 Gew.-%. Der Fallbolzenschlag betrug 530 g/mil und das MR_{ZER} und QR_{ZER} betragen 410 g/mil bzw. 540 g/mil.

BEISPIEL 2 (VERGLEICH)

Herstellung von linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) mit TMA als Cokatalysator

[0043] Die Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 3. Das Molverhältnis CHCl_3 zu Titan betrug 0,03. Das Verfahren wurde ohne die Zugabe von THF durchgeführt. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein lineares Polyethylen, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 150 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Katalysators betrug 375 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorphymers, was einer Aktivität von 1154 g Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro Bar Ethylen-Partialdruck entspricht.

[0044] Das lineare Polyethylen wies eine Dichte von $0,918 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_2/I_2 , betrug 33, und das Ether-extrahierbare Material betrug 4,8 Gew.-%. Der Fallbolzenschlag betrug 200 g/mil und das MR_{ZER} und QR_{ZER} betragen 450 g/mil bzw. 500 g/mil.

BEISPIEL 3 (VERGLEICH)

Herstellung von LLDPE mit TEAL als Cokatalysator und mit THF als äußerem Elektronendonator

[0045] Die Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis Triethylaluminium (TEAL) zu Titan betrug 7. Das Molverhältnis CHCl_3 zu Titan betrug 0,06. Das Molverhältnis THF zu Titan betrug 3. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein lineares Polyethylen, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 197 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Katalysators betrug 122 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorphymers, was einer Aktivität von 168 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro Bar Ethylen-Partialdruck entspricht.

[0046] Das lineare Polyethylen wies eine Dichte von $0,918 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_2/I_2 , betrug 31, und das Ether-extrahierbare Material betrug 3,6 Gew.-%. Der Fallbolzenschlag betrug 260 g/mil, und das MR_{ZER} und QR_{ZER} betragen 430 g/mil bzw. 560 g/mil.

BEISPIEL 4 (VERGLEICH)

Herstellung von LLDPE mit TEAL als Cokatalysator und mit THF als äußerem Elektronendonator

[0047] Die Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TEAL zu Titan betrug 13. Das Molverhältnis CHCl_3 zu Titan betrug 0,06. Das Molverhältnis THF zu Titan betrug 3. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein lineares Polyethylen, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 207 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Katalysators betrug 150 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorphymers, was einer Aktivität von 216 g Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro Bar Ethylen-Partialdruck entspricht.

[0048] Das lineare Polyethylen wies eine Dichte von $0,918 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,9

dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_2/I_1 , betrug 32, und das Ether-extrahierbare Material betrug 4,0 Gew.-%. Der Fallbolzenschlag betrug 190 g/mil und das MR_{ZER} und QR_{ZER} betrugen 416 g/mil bzw. 571 g/mil.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für die Beispiele 1 bis 4

	Beispiele			
	1	2	3	4
Reaktordruck (psig)	295	290	297	296
Reaktortemperatur (°C)	86	84	86	86
Fluidisierungsgeschwindigkeit (ft/s)	1,94	1,79	1,94	1,93
Fluidisierte Volumendichte (lb/ft ³)	15,8	17,0	15,6	15,9
Reaktorbetthöhe (ft)	11	9,4	11	11
Ethylen (C ₂) (Mol%)	28	38	28	28
H ₂ /C ₂ (Molverhältnis)	0,152	0,178	0,160	0,134
1-Hexen/C ₂ (Molverhältnis)	0,165	0,191	0,168	0,165
Cokatalysator	TMA	TMA	TEAL	TEAL
Al/Ti (Molverhältnis)	7	3	7	13
Äußerer Elektronendonator	THF	—	THF	THF
THF/Ti (Molverhältnis)	3	—	3	3
CHCl ₃ /Ti	0,06	0,03	0,06	0,06
Produktionsrate (lb/h)	206	150	197	207
Raumzeitausbeute (lb/h-ft ³)	4,05	3,59	3,80	4,08
Produktivität (Massenverhältnis)	179	375	122	150
Aktivität (g PE/mMol Ti-h-Bar _{Ethylen})	261	1154	168	216
Rückständiges Titan (ppm)	8,6	1,1	12,3	9,5

Tabelle 2: Harzeigenschaften des in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten LLDPE

	Beispiel			
	1	2	3	4
Dichte (g/cm ³)	0,918	0,918	0,918	0,918
Schmelzindex, I ₂ (dg/min)	0,9	0,9	0,9	0,9
Schmelzflussverhältnis (I ₂ /I ₁)	30	33	31	32
Ether-extrahierbares Material (Gew.-%)	2,8	4,8	3,6	4,0
n-Hexan-extrahierbares Material (Gew.-%)	1,6	3,0	2,4	2,5
Fallbolzenschlag (g/mil)	530	200	260	190
MR_{ZER} (g/mil)	410	450	430	416
QR_{ZER} (g/mil)	540	500	560	571

[0049] Eine Überprüfung der in den Tabellen 1 und 2 gezeigten Daten enthüllt die unerwartet überlegenen Ergebnisse, die für das Polyethylen erhalten werden, das unter Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erzeugt wird, wie in Beispiel 1 gezeigt. Speziell wird, wie in Beispiel 1 gezeigt, in dem TMA und THF beide in dem Polymerisationsverfahren verwendet werden, ein Polyethylen erzeugt, das ein Maß der Fallbolzenschlag-Festigkeit aufweist, das mehr als zweimal so groß ist als das des Polyethylens, das in Beispiel 2 erzeugt wird, in dem TMA verwendet wird, aber in Abwesenheit von THF. Weiter weist, wie in den Beispielen 3 und 4 gezeigt, in denen TEAL anstelle von TMA als Cokatalysator verwendet wird, selbst zusammen mit THF, das resultierende Polyethylen eine Fallbolzenschlag-Festigkeit von weniger als der Hälfte derjenigen des Polyethylens auf, das gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erzeugt wird, wie in Beispiel 1 gezeigt. Zusätzlich zu dem Vorstehenden bemerkt man aus den Daten in Tabelle 2, dass das Polyethylen, das gemäß der vorliegenden Erfindung erzeugt wird und die spezielle Kombination von TMA und THF verwendet, dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine engere Molekulargewichts-Verteilung aufweist, wie durch die Schmelzflussverhältnis-Werte belegt, verglichen mit dem Polyethylen der Beispiele 2, 3 und 4. Es ist weiter anzumerken, dass der extrahierbare Gehalt des Polyethylens der vorliegenden Erfindung (Beispiel 1) signifikant niedriger ist als der extrahierbare Gehalt von irgendeinem der Vergleichs-Polyethylene der Beispiele 2, 3 und 4. Es ist weiter zu bemerken, dass andere physikalische Eigenschaften der Polyethylene der Beispiele 1, 2, 3 und 4 im Wesentlichen ähnlich sind.

BEISPIELE 5–7

[0050] Die folgenden Beispiele 5, 6 und 7 sollen demonstrieren, dass ähnliche Ergebnisse erhalten werden, wenn Olefine, wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, als Comonomer mit Ethylen verwendet werden.

BEISPIEL 5

Herstellung eines LLDPE mit einer Dichte von 0,908 mit TMA als Cokatalysator, mit THF als äußerem Elektroendonator und mit 1-Hexen als Comonomer

[0051] Die Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan betrug 6. Das Molverhältnis CHCl_3 zu Titan betrug 0,06. Das Molverhältnis THF zu Titan betrug 3. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein lineares Polyethylen, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 196 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Katalysators betrug 168 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorpolymer, was einer Aktivität von 259 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro Bar Ethylen-Partialdruck entspricht.

[0052] Das lineare Polyethylen wies eine Dichte von 0,908 und einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,6 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_2/I_2 , betrug 34, und das Ether-extrahierbare Material betrug 5,2 Gew.-%. Der Fallbolzenschlag war größer als 1500 g/mil und das MR_{ZER} und QR_{ZER} betrugen 700 g/mil bzw. 750 g/mil.

BEISPIEL 6

Herstellung eines LLDPE mit einer Dichte von 0,908 mit TMA als Cokatalysator, mit THF als äußerem Elektroendonator und mit 1-Penten als Comonomer.

[0053] Die Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan betrug 7. Das Molverhältnis CHCl_3 zu Titan betrug 0,06. Das Molverhältnis THF zu Titan betrug 3. Unter diesen Bedingungen wurde ein lineares Polymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 200 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Katalysators betrug 129 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorpolymer, was einer Aktivität von 239 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro Bar Ethylen-Partialdruck entspricht.

[0054] Das lineare Polyethylen wies eine Dichte von 0,908 und einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,5 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_2/I_2 , betrug 31, und das Ether-extrahierbare Material betrug 3,1 Gew.-%.

BEISPIEL 7

Herstellung eines LLDPE mit einer Dichte von 0,908 mit TMA als Cokatalysator, mit THF als äußerem Elektroendonator und mit 1-Buten als Comonomer.

[0055] Die Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan betrug 7,5. Das Molverhältnis CHCl_3 zu Titan betrug 0,06. Das Molverhältnis THF zu Titan betrug 3. Unter diesen Bedingungen wurde ein lineares Polyethylen, das frei von

Agglomerat war, mit einer Rate von 200 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Katalysators betrug 98 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorpolymer, was einer Aktivität von 210 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro Bar Ethylen-Partialdruck entspricht.

[0056] Das lineare Polyethylen wies eine Dichte von 0,908 und eine Schmelzindex $MI_{2,16}$, I_2 von 0,4 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_2/I_2 , betrug 28, und das Ether-extrahierbare Material betrug 1,9 Gew.-%.

Tabelle 3: Reaktorbedingungen für die Beispiele 5 bis 7

	Beispiel		
	5	6	7
Reaktordruck (psig)	294	297	297
Reaktortemperatur (°C)	81	80	78
Fluidisierungsgeschwindigkeit (ft/s)	1,96	1,97	1,93
Fluidisierte Volumendichte (lb/ft ³)	14,6	14,8	14,9
Reaktorbetthöhe (ft)	12	12	12
Ethylen (C ₂) (Mol%)	25	22	19
H ₂ /C ₂ (Molverhältnis)	0,119	0,100	0,102
1-Buten/C ₂ (Molverhältnis)	—	—	0,672
1-Penten/C ₂ (Molverhältnis)	—	0,447	—
1-Hexen/C ₂ (Molverhältnis)	0,211	—	—
Cokatalysator	TMA	TMA	TMA
Al/Ti (Molverhältnis)	6	7	7,5
Äußerer Elektronendonator	THF	THF	THF
THF/Ti (Molverhältnis)	3	3	3
CHCl ₃ /Ti	0,06	0,06	0,06
Produktionsrate (lb/h)	196	200	200
Raumzeitausbeute (lb/h-ft ³)	3,56	3,70	3,73
Produktivität (Massenverhältnis)	168	129	98
Aktivität (g PE/mMol Ti-h-Bar _{Ethylen})	259	239	210
Rückständiges Titan (ppm)	8,5	10,6	14

Tabelle 4: Harzeigenschaften des in den Beispielen 5 bis 7 hergestellte LLDPE

	Beispiel		
	5	6	7
Dichte (g/cm ³)	0,908	0,908	0,908
Schmelzindex, I ₂ (dg/min)	0,6	0,5	0,4
Schmelzflussverhältnis ((I ₂ /I ₂))	34	31	28
Ether-extrahierbares Material (Gew.-%)	5,2	3,1	1,9
n-Hexan-extrahierbares Material (Gew.-%)	3,5	1,8	1,3
Fallbolzenschlag (g/mil)	> 1500	> 2000	950
MR _{ZER} (g/mil)	700	550	313
QR _{ZER} (g/mil)	750	470	323

[0057] Eine Überprüfung der Daten in den Tabellen 3 und 4 gestattet, dass die folgenden Beobachtungen gemacht werden. Wenn das Olefin-Comonomer in seiner Länge verringert wird, z. B. von 1-Hexen zu 1-Penten zu 1-Buten, zeigen die Daten, dass die Molekulargewichts-Verteilung, wie durch die Schmelzflussrate (MFR) gemessen, verringert wird und der extrahierbare Gehalt der Polyethylene ebenfalls verringert wird.

BEISPIEL 8

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit THF als äußerem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators, der direkt in den Reaktor gegeben wird.

[0058] Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass der Ziegler-Natta-Katalysator direkt in den Reaktor injiziert wird, ohne dass er in die Vorpolymer-Form überführt worden ist. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

[0059] Folien, die aus den Polyethylenen der vorliegenden Erfindung hergestellt sind, sind allgemein dadurch gekennzeichnet, dass sie verbesserte Festigkeitseigenschaften aufweisen, welche insbesondere durch die Werte des Fallbolzenschlags in den Tabellen 2 und 4 gezeigt sind.

[0060] Gegenstände, wie Formkörper, können ebenfalls aus dem Polyethylen der vorliegenden Erfindung hergestellt werden.

[0061] Es sollte klar verstanden werden, dass die hierin beschriebenen Ausgestaltungen der Erfindung lediglich erläuternd sind und den Bereich der Erfindung nicht beschränken sollen. Die vorliegende Erfindung schließt alle Abwandlungen ein, die in den Bereich der folgenden Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Polymerisieren von Ethylen und/oder Ethylen und mindestens einem oder mehreren anderen Olefin(en), umfassend das Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen des Ethylens und/oder des Ethylens und des mindestens einen Olefins oder der mehreren Olefine mit einem Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ, Trimethylaluminium und Tetrahydrofuran als äußerem Elektronendonator.

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend die Anwesenheit eines halogenierten Kohlenwasserstoffs.

3. Verfahren nach Anspruch 2, in dem der halogenierte Kohlenwasserstoff Chloroform ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ eine Übergangsmetall-Verbindung umfasst, in der das Metall ausgewählt ist aus Metallen der Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert.

5. Verfahren nach Anspruch 4, in dem das Metall der Übergangsmetall-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Chrom.

6. Verfahren nach Anspruch 5, in dem das Metall der Übergangsmetall-Verbindung Titan ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend die Anwesenheit mindestens eines inneren Elektronendonors.
8. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend die Anwesenheit von Magnesium und Chlor, die dem Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ einverleibt sind.
9. Verfahren nach Anspruch 4, weiter umfassend die Anwesenheit von Magnesium und Chlor, die dem Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ einverleibt sind.
10. Verfahren nach Anspruch 7, weiter umfassend die Anwesenheit von Magnesium und Chlor, die dem Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ einverleibt sind.
11. Verfahren nach Anspruch 2, in dem der halogenierte Kohlenwasserstoff in einem Molverhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 1 : 1 zugesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, in dem Trimethylaluminium in einem Molverhältnis von Trimethylaluminium zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 100 : 1 zugesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, in dem das Molverhältnis von Trimethylaluminium zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 50 : 1 liegt.
14. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Tetrahydrofuran in einem Molverhältnis von Tetrahydrofuran zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 100 : 1 zugesetzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, in dem das Molverhältnis von Tetrahydrofuran zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 0,1 : 1 bis etwa 50 : 1 liegt.
16. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Gasphase sind.
17. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Lösungsphase sind.
18. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Aufschlämmungsphase sind.
19. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das mindestens eine oder die mehreren andere(n) Olefin(e) ein Olefin mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen ist.
20. Verfahren nach Anspruch 19, in dem das mindestens eine oder die mehreren anderen Olefin(e) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Octen, 1-Hexen, 4-Methylpent-1-en, 1-Penten, 1-Buten und Propylen.
21. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Copolymer, das aus der Polymerisation von Ethylen und mindestens einem oder mehreren Olefin(en) resultiert, Ethylen in einer Menge von mindestens 70 Gew.-% des Copolymers umfasst.
22. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ Titan, Magnesium und Chlor umfasst.
23. Verfahren nach Anspruch 22, das weiter die Anwesenheit eines halogenierten Kohlenwasserstoffs umfasst.
24. Verfahren nach Anspruch 22, in dem die Polymerisationsbedingungen eine Gasphase sind.
25. Film bzw. Folie, hergestellt aus dem gemäß Anspruch 1 erzeugten Polyethylen.

26. Gegenstand, hergestellt aus dem gemäß Anspruch 1 erzeugten Polyethylen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen