



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 26 497 T2 2007.11.29**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 315 858 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 26 497.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/26198**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 964 317.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/016681**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.08.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **28.02.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.06.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.02.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **D01F 6/06 (2006.01)**

D01D 5/098 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

227101 P 22.08.2000 US
263368 P 23.01.2001 US

(73) Patentinhaber:

**ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,
US**

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

RICHESON, C., Galen, Kingwood, TX 77346, US

(54) Bezeichnung: **POLYPROPYLENFASERN UND GEWEBE**

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polypropylenfasern und Polypropylengewebe, die aus Polypropylen hergestellt worden sind, das nach einem mitträgergestütztem Metallocen katalysierten Verfahren gewonnen wurde.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Eine Schmelzblasfaser und ein Schmelzblasgewebe werden in der Regel in einem Einschrittverfahren hergestellt, in dem Luft mit hoher Geschwindigkeit ein geschmolzenes thermoplastisches Harz aus einer Extruderdüsen spitze auf ein Förder- oder Aufnahmesieb bläst, um eine feinfaserige, selbstbindende Bahn zu bilden. Obwohl viele Arten von Polymeren für Schmelzblasfasern und -gewebe verwendet werden können, ist Polypropylen eines der am häufigsten verwendeten Polymere. In einem Schmelzblasverfahren wird das Polypropylen als Granulat oder Pellets in einen Extruder eingespeist, wo es mit Additiven zu einem Masterbatch vermischt werden kann. Zu Additiven gehören Stabilisierer, Peroxide, Farbstoffe und andere chemische Mittel.

[0003] In einem Typ von Schmelzblasverfahren werden Dosierpumpen verwendet, um das geschmolzene Polypropylen zu einem Verteilungssystem mit einer Reihe von Düsen spitzen zu pumpen, wobei das Polypropylen bei einer bestimmten Verarbeitungstemperatur im geschmolzenen Zustand vorliegt. Die Düsen spitze ist in solcher Weise konstruiert, dass sich Löcher in einer geraden Linie mit Luft hoher Geschwindigkeit befinden, die von jeder Seite auftrifft. Eine typische Düse hat Löcher mit 0,38 mm Durchmesser, die zu 10 bis 16/cm (25 bis 40/Inch) beabstandet sind. Die auftreffende heiße Luft hoher Geschwindigkeit dünt die Filamente aus und bildet die gewünschten Fasern oder Mikrofasern. Unmittelbar unter oder benachbart zu der Düse wird in den Heißluftstrom, der die Mikrofasern enthält, eine große Menge Umgebungsluft angesaugt, die das heiße Gas abkühlt und die Mikrofasern auf ein Formband oder eine andere feste Oberfläche verfestigt, die sich in der Regel in einer solchen Weise bewegt, dass eine kontinuierliche erneuerte Oberfläche geschaffen wird, damit die Mikrofasern einander kontaktieren und ein Gewebe oder eine Bahn (im Folgenden "Gewebe") bilden können. Die Verarbeitungstemperatur ist ein Faktor für die Eigenschaften des fertigen Gewebes. Die "optimale" Verarbeitungstemperatur ist jene, bei der ideale Eigenschaften des Gewebes, wie geringe Verperlung (shot) mit guter Griffigkeit (hand) und hohen Barriereeigenschaften oder guten Filtrationseigenschaften, erreicht werden.

[0004] Gewebequalität wird durch viele Faktoren beeinflusst, wie die Einheitlichkeit der, Faserverteilung in dem Luftstrom und die Anpassung anderer Herstellungsvariablen wie der Prozesstemperatur. Ein anderer Faktor, der die Gewebequalität beeinflusst, sind die Eigenschaften des Polypropylens. Mehrere Defekte können aus einer schlechten Auswahl von physikalischen Eigenschaften des Polymers resultieren, wie Fillenbildung (roping), Flusenbildung (fly) und Verperlung (shot). Verperlungen sind nadelspitzengroße Polypropylenperlen im Gewebe, die die Porosität, Einheitlichkeit und Griffigkeit (Textur) des Gewebes beeinflussen und eine Hauptursache schlechter Gewebequalität sind. Insbesondere kann eine zu breite Molekulargewichtsverteilung und/oder langsame Kristallisation des Polymers Verperlung verursachen.

[0005] Das Vorhandensein von Verperlung vermindert die Wassersäule des Gewebes, welche ein Maß für die Porosität (Flüssigbarrierefestigkeit) des Gewebes ist. Dies ist in vielen der gewünschten Anwendungen von Polypropylengeweben, wie chirurgische Barrieren und Schutzkleidung für medizinisches Personal, unerwünscht, in denen es nötig ist zu verhindern, dass flüssigkeitsübertragbare Pathogene in direkten Kontakt mit dem medizinischen Personal kommen, und es ist ebenso unerwünscht in Filtrationsapparaten. Durch Ziegler-Natta-katalysierte Verfahren hergestellte Polypropylene sind verwendet worden, um Fasern und Gewebe herzustellen, haben aber den Nachteil, die Verwendung von Peroxiden als Vorbehandlung vor der Bildung der Fasern und Gewebe notwendig zu machen. Die Zugabe von Peroxiden erhöht die Komplexität und Kosten der Herstellung der Fasern, wie dadurch, dass dem Verfahren zur Herstellung der Fasern und Gewebe mehr Variabilität hinzugefügt wird, und ist daher unerwünscht.

[0006] Durch Metallocen-katalysierte Verfahren hergestelltes Polypropylen ist auch verwendet worden, um Fasern und Gewebe herzustellen, wie von Stahl et al. in US 5,723,217; 5,726,103; 5,736,465; 5,763,080 und 6,010,588 offenbart, die ein benzosubstituiertes Indenyl-Metallocen, unter Verwendung eines Alkylalumoxans als Aktivator beschreiben. Richeson et al. offenbaren in US 5,891,814 ein mittels zweier Metallocene gebildetes Propylen, das ebenfalls unter Verwendung eines Alkylalumoxan-Aktivators zur Herstellung von Spinnvliesfasern verwendet wird. Auch WO 99/19547 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Spinnvliesfasern und Geweben, die von einer Mischung von Propylenhomopolymer und einem Copolymer von Polypropylen abge-

leitet sind. Obwohl diese Metallocenkatalysierten Polypropylene von Reaktorqualität sind (nicht mit Peroxiden behandelt), ist Verperlung in diesen Polypropylenen noch immer auf einem inakzeptablen Niveau.

[0007] Es wird ein Schmelzblasgewebe benötigt, das niedrige Verperlungs niveaus hat und eine hohe Wassersäule und weiche Griffigkeit behält. Ebenso Gewebe mit niedrigen Verperlungs niveaus, die für Artikel wie für Filtrationsgeräte und Barrieren geeignet sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die vorliegende Erfindung löst dieses und andere Probleme dadurch, dass sie eine Faser aus Polypropylen von Reaktorqualität zur Verfügung stellt, das eine Kristallisationshalbwertszeit von 2,5 bis 6,5 Minuten und weniger als 50 Stereodefekte pro 1000 Einheiten hat. Schmelzblasfasern, -gewebe und -laminates können mit einem niedrigeren Verperlungs niveau (Menge an Verperlung pro Flächeneinheit) gebildet werden, und dabei die Wassersäule und Luftdurchlässigkeit für gute Filtrationseigenschaften erhalten oder verbessern. Die erfindungsgemäßen Polypropylenfasern und -gewebe haben verbesserte Eigenschaften, die eine Faser- und Gewebequalität schaffen, die in Windeln, chirurgischen Abdeckmaterialien, chirurgischen Umhängen und anderer chirurgischer Bekleidung, Filtern und anderen Hygieneprodukten, um einige wenige zu nennen, verwendet werden können.

[0009] Die vorliegende Erfindung ist eine Faser und ein aus der Faser hergestelltes Gewebe, die Polypropylen von Reaktorqualität mit einer Schmelzflussrate (melt flow rate, MFR) von 100 bis 5000 dg/min in einer Ausführungsform enthält und weniger als 50 Stereodefekte pro 1000 Einheiten hat. Die höhere Taktizität (größere MRL) des erfindungsgemäßen Polymers führt zu kürzeren Halbwertszeiten der Kristallisation im Ruhezustand. Die inhärent schnellere Kristallisationsrate verkürzt vermutlich die Kristallisationszeiten während der Schmelzblasverarbeitung, was zu verminderter Verperlung führt. In einer Ausführungsform betragen die Kristallisationshalbwertszeiten für die erfindungsgemäßen Harze 2,5 bis 6,5 Minuten, in einer anderen Ausführungsform von 2,8 bis 5 Minuten und in noch einer weiteren Ausführungsform von 3 bis 4,5 Minuten bei 125 °C. Das Polypropylen hat typischerweise eine MWD im Bereich von 1-bis 5 in einer Ausführungsform, und von 2 bis 4 in einer anderen Ausführungsform und von 2 bis 3 in noch einer weiteren Ausführungsform. In einer günstigen Ausführungsform ist das Polypropylen ein Homopolymer.

[0010] Das erfindungsgemäße Polypropylenharz kann durch ein Katalysatorsystem hergestellt werden, das mindestens ein Siliciumdioxid-trägergestütztes Metallocen und mindestens einen Aktivator mit einem nicht-koordinierenden Anion (non-coordinating anion activator, NCA-Aktivator) enthält. In einer Ausführungsform ist das verwendete Metallocen ein verbrücktes 2,4-disubstituiertes Indenylmetallocen, und in einer anderen Ausführungsform ist das Metallocen ein verbrücktes 4-Phenyl-Indenylmetallocen. Erfindungsgemäße Polymere kristallisieren mit einer höheren Geschwindigkeit, ausgedrückt durch Halbwertszeitwerte, als vergleichbare Metallocenharze, benötigen kein Peroxid oder übermäßige Temperaturen, um die relativ schmale Molekulargewichtsverteilung (MWD) zu erreichen, die für verbesserte Faserherstellung notwendig ist, und ermöglichen die Herstellung von Harzen bei höherer Schmelzflussrate (MFR), wodurch sie zu so zu den verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Fasern und Gewebe beitragen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen Fasern, Gewebe und Lamine, die aus Polypropylen, und in einer bevorzugten Ausführungsform aus Propylenhomopolymeren, hergestellt sind, mit unerwarteten Eigenschaften, die dadurch definiert sind, dass sie aus einer bestimmten Klasse von Metallocen-Katalysatorsystemen synthetisiert werden. Das resultierende Polypropylen hat eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung (MWD) und höhere Isotaktizität und daher schnellere Kristallisationszeiten. Das so hergestellte Gewebe hat verbesserte Eigenschaften wie geringe Verperlung und hohe Wassersäule-Eigenschaften. Die nachfolgende Beschreibung und die Beispiele beschreiben die Erfindung detaillierter.

[0012] Obwohl die folgenden Unterlagen bevorzugte trägergestützte Metallocen-Katalysatorsysteme in großem Detail diskutieren, ist zu erkennen, dass das Katalysatorsystem eine beliebige Zahl von Ausführungsformen des hier beschriebenen erfindungsgemäßen trägergestützten Metallocen-Katalysatorsystems sein kann und die Erfindung nicht auf die hier beschriebenen bevorzugten Systeme beschränkt ist.

[0013] Bevorzugt ist das Metallocen-Katalysatorsystem das Produkt davon, dass mindestens drei Komponenten kontaktiert werden: (1) ein oder mehrere Metallocene; (2) ein oder mehrere Aktivatoren und (3) ein oder mehrere fluorierte Trägerzusammensetzungen.

Definitionen

[0014] Der Begriff "Reaktorqualität" bezieht sich auf Polyolefinharze, deren Molekulargewichtsverteilung (MWD) oder Polydispersität nach der Polymerisation nicht wesentlich verändert worden ist. Der Begriff umfasst insbesondere Polyolefine, die nach der Polymerisation nicht behandelt oder einer Behandlung unterzogen worden sind, um die Viskosität wesentlich zu reduzieren oder das mittlere Molekulargewicht wesentlich zu reduzieren.

[0015] Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Metallocen-Katalysatorsystem das Produkt der Kontaktierung von mindestens drei Komponenten: (1) ein oder mehrere Metallocene; (2) ein oder mehrere Aktivatoren und (3) ein oder mehrere fluorierte Trägerzusammensetzungen.

[0016] "Schmelzblasfasern" und "Schmelzblasgewebe" bezieht sich hier auf Fasern, die dadurch gebildet werden, dass ein geschmolzenes thermoplastisches Material bei einer bestimmten Verarbeitungstemperatur durch eine Vielzahl von feinen, üblicherweise kreisförmigen Kapillardüsen als geschmolzene Fäden oder Filamente in konvergierende, üblicherweise heiße, Gasströme hoher Geschwindigkeit extrudiert wird, die die Filamente aus geschmolzenem thermoplastischen Material ausdünnen, um ihren Durchmesser zu vermindern, was bis zum Mikrofaserdurchmesser gehen kann. Danach werden die Schmelzblasfasern durch den Gasstrom hoher Geschwindigkeit getragen und auf einer Sammeloberfläche abgeschieden, um eine Bahn oder ein Vliesgewebe aus zufällig verteilten Schmelzblasfasern zu bilden. Ein solches Verfahren ist allgemein z.B. in US 3,849,341 beschrieben. Schmelzblasfasern sind Mikrofasern, die entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich und im Allgemeinen kleiner als 10 Mikrometer, bevorzugt geringer als 5 Mikrometer, in der Regel 1 bis 3 Mikrometer im durchschnittlichen Durchmesser sind.

[0017] Die Begriffe "Mehrschichtlaminat", "Laminat" und "Komposit" beziehen sich hier auf eine Schichtstruktur, in der manche der Schichten Spinnvlies und manche Schmelzblasgewebe sein können, wie z.B. Spinnvlies/Schmelzblas/Spinnvlies (spunbond/meltblown/spunbond, "SMS")-Laminat oder andere offenbart in, oder andere Substrate wie Folien, Gitterplastik (netting) oder andere synthetische oder natürliche Materialien wie offenbart in z.B. US 4,041,203; 5,169,706; 5,145,727; 5,178,931 und 5,188,885 offenbart. Solche Lamine oder Komposite können auch mehrfache Schichten von Spinnvlies oder Schmelzblasgewebe in verschiedenen Konzentrationen wie als SMS, SSMMSS usw. enthalten.

[0018] Der Begriff "Polypropylen" bezieht sich hier auf Homopolymere oder Copolymere, die aus von Propylen abgeleiteten Einheiten hergestellt sind, sowie von C_3 - bis C_{12} - α -Olefin abgeleiteten Einheiten, wenn es sich um ein Copolymer handelt.

[0019] Der Begriff "fluorierter Träger" oder "fluorierte Trägerzusammensetzung" meint hier einen Träger, bevorzugt einen teilchenförmigen und porösen Träger, der mit mindestens einer anorganischen Fluor enthaltenen Verbindung kontaktiert wurde. Zum Beispiel kann die fluorierte Trägerzusammensetzung ein Siliciumdioxid-Träger sein, bei dem ein Teil der Siliciumdioxid-Hydroxylgruppen durch Fluor oder Fluor enthaltende Verbindungen ersetzt worden ist.

[0020] Das Nummerierungsschema für die Gruppen des Periodensystems wird hier wie in HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY 852 (13. Auflage 1997) Verwendet.

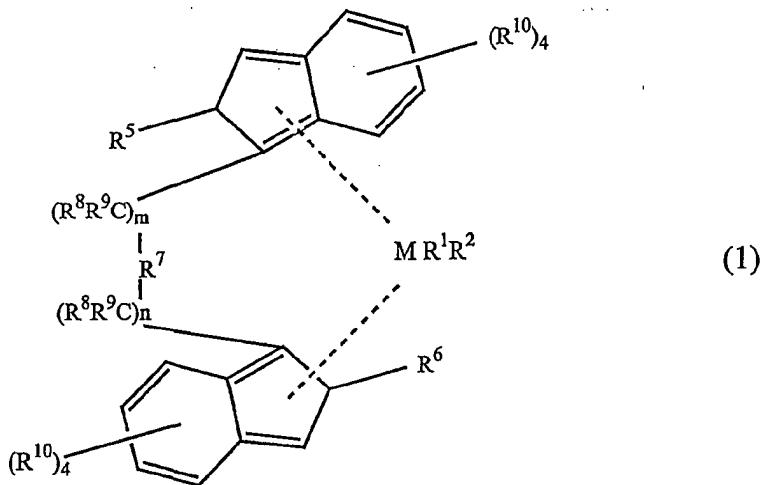
[0021] Die Begriffe "Katalysatorsystem" und "Metallocen-Katalysatorsystem" umfassen hier mindestens ein oder mehrere Metallocene und mindestens eine sekundäre Komponente wie Aktivatoren und Co-Katalysatoren, wobei Alumoxane und Borane breite Klassen solcher Verbindungen sind, und mindestens ein Träger, wie ein Siliciumdioxid-Träger, der fluoriert sein kann, kann auch vorhanden sein.

Metallocenkomponente

[0022] Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem hat als eine Komponente mindestens ein Metallocen. "Metallocen" bezieht sich hier allgemein auf Verbindungen, die durch die Formel $Cp_mMR_nX_q$ wiedergegeben werden, wobei Cp ein Cyclopentadienylring ist, der substituiert sein kann, oder ein Derivat davon, das substituiert sein kann, M ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6, z.B. Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Hafnium (Hf), Vanadium (V), Niob (Nb), Tantal (Ta), Chrom (Cr), Molybdän (Mo) und Wolfram (W), ist, R eine Kohlenwasserstoffgruppe oder Kohlenwasserstoffoxygruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen ist, X ein Halogen oder Wasserstoff ist, und $m=1-3$, $n=0-3$, $q=0-3$ und die Summe von $m+n+q$ gleich der Oxidationsstufe des Übergangsmetalls ist.

[0023] Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Metallocenen sind z.B. in US 4,530,914; 4,542,199; 4,769,910; 4,808,561; 4,871,705; 4,933,403; 4,937,299; 5,017,714; 5,026,798; 5,057,475; 5,120,867; 5,278,119; 5,304,614; 5,324,800; 5,350,723; 6,143,686 und 5,391,790 offenbart.

[0024] Eine Ausführungsform der Metallocene, die im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem verwendet werden, wird durch die Struktur (1) wiedergegeben:

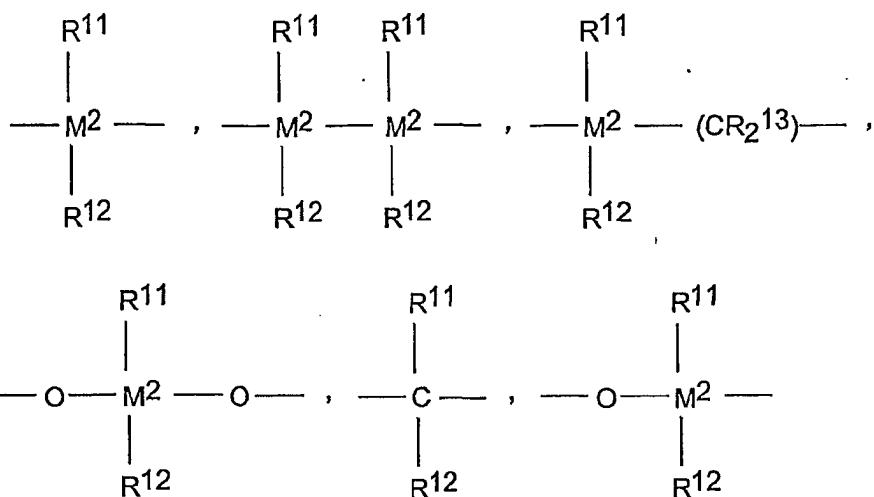


wobei M ein Metall der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems ist, in einer Ausführungsform Zirkonium (Zr), Hafnium (Hf) oder Titan (Ti).

[0025] In Struktur (1) sind R¹ und R² identisch oder unterschiedlich und sind eines von einem Wasserstoffatom, einer C₁-C₁₀-Alkylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₁-C₃-Alkylgruppe, einer C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₁-C₃-Alkoxygruppe, einer C₆-C₁₀-Arylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₆-C₈-Arylgruppe, einer C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₆-C₈-Aryloxygruppe, einer C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₂-C₄-Alkenylgruppe, einer C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, einer C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, einer C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe, oder ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, sind. In einer anderen Ausführungsform können R¹ und R² ein Alkyldien oder eine andere Dienverbindung sein, die zwei ungesättigte Funktionalitäten zur Assoziation mit dem Metallzentrum M von (1) zur Verfügung stellen kann.

[0026] In Struktur (1) sind R⁵ und R⁶, die sich in der sogenannten "2"-Position im Indenylring befinden, identisch oder unterschiedlich und sind eines von einem Halogenatom, in einer Ausführungsform einem Fluor-, Chlor- oder Bromatom, einer C₁-C₁₀-Alkylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₁-C₄-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, einer C₆-C₁₀-Arylgruppe, die halogeniert sein kann, in einer anderen Ausführungsform einer C₆-C₈-Arylgruppe, einer C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₂-C₄-Alkenylgruppe, einer C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, einer C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, einer C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe, einem -NR₂¹⁵, -SR₁₅¹⁵, -OR₁₅¹⁵, -OSiR₃¹⁵ oder -PR₂¹⁵-Rest, wobei R¹⁵ eines von einem Halogenatom, in einer anderen Ausführungsform einem Chloratom, einer C₁-C₁₀-Alkylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₁-C₃-Alkylgruppe, oder einer C₆-C₁₀-Arylgruppe, in einer anderen Ausführungsform einer C₆-C₉-Arylgruppe, ist.

[0027] Außerdem ist in Struktur (1) R⁷



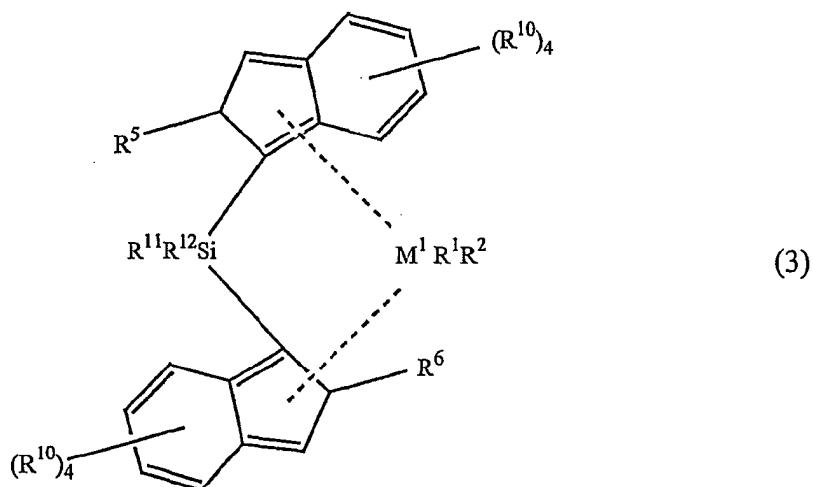
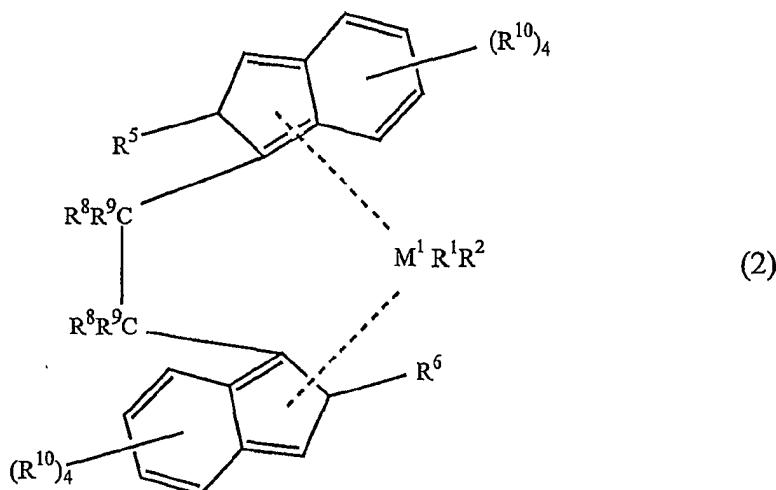
-B(R¹¹)-, -Al(R¹¹)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -N(R¹¹)-; -CO-, -P(R¹¹)- oder -P(O)(R¹¹)-, wobei R¹¹, R¹² und R¹³ identisch oder unterschiedlich sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, in einer anderen Ausführungsform eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₂₀-Fluoralkylgruppe, in einer anderen Ausführungsform eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₃₀-Arylgruppe, in einer anderen Ausführungsform eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₆-C₃₀-Fluorarylgruppe, in einer anderen Ausführungsform eine C₆-C₂₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₂₀-Alkoxygruppe, in einer anderen Ausführungsform eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₂₀-Alkenylgruppe, in einer anderen Ausführungsform eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, in einer anderen Ausführungsform eine C₇-C₂₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, in einer anderen Ausführungsform eine C₈-C₂₂-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, in einer anderen Ausführungsform eine C₇-C₂₀-Alkylarylgruppe, sind, oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ zusammen mit den Atomen, die sie binden, Ringsysteme bilden können.

[0028] In Struktur (1) ist M^2 Silicium (Si), Germanium (Ge) oder Zinn (Sn), in einer Ausführungsform Silicium (Si) oder Germanium (Ge) und am meisten bevorzugt Silicium (Si). Auch R^8 und R^9 sind identisch oder unterschiedlich und haben die für R^{11} genannten Bedeutungen. Weiterhin sind m und n identisch oder unterschiedlich und sind 0, 1 oder 2, in einer Ausführungsform 0 oder 1, und m plus n sind 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1.

[0029] Schließlich sind in Struktur (1) die Reste R^{10} identisch oder unterschiedlich und haben die für R^{11} , R^{12} und R^{13} genannten Bedeutungen. In einer Ausführungsform ist R^{10} eine Phenylgruppe. Die R^{10} -Gruppe oder -Gruppen können an einer beliebigen Position oder beliebigen Positionen im Indenylringssystem, die noch nicht wie oben beschrieben substituiert sind, substituiert sein. Zwei benachbarte R^{10} -Reste können unter Bildung eines Ringsystems miteinander verbunden sein, bevorzugt eines Ringsystems, das 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthält.

[0030] Alkyl bezieht sich auf geradkettige oder verzweigte gesättigte, nicht-aromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten. Alkenyl bezieht sich auf geradkettige oder verzweigte ungesättigte Substituenten. Halogen (halogeniert) bezieht sich auf Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatome, bevorzugt Fluor oder Chlor. Aryl bezieht sich auf cyclische aromatische Reste wie Phenyl oder Naphthyl. Alkylaryl bezieht sich auf ein alkylsubstituiertes Aryl und Arylalkyl bezieht sich auf ein arylsubstituiertes Alkyl.

[0031] In einer anderen Ausführungsform ist die Metallocenkomponente eine Verbindung der Strukturen (2) oder (3):



wobei M^1 Zirkonium (Zr) oder Hafnium (Hf) ist, R^1 und R^2 Methyl oder Chlor sind und R^5 , R^6 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} die oben genannten Bedeutungen haben.

[0032] Die Moleküle, die durch die Strukturen (1) bis (3) wiedergegeben werden, können sowohl als chirale wie auch als achirale Strukturen existieren. Diese chiralen Metallocene können als eine racemische (rac) Mischung zur Herstellung von hoch isotaktischen Polyolefinpolymeren wie isotaktischem Polypropylenhomopolymer oder -copolymer verwendet werden. Es ist auch möglich, die reine R- oder S-Form zu verwenden. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen kann ein optisch aktives Polymer hergestellt werden. Bevorzugt wird die Mesoform des Metallocens entfernt, um sicherzustellen, dass stereoreguläre Polymerisation stattfindet, wenn das Metallocen als Polymerisationskatalysator verwendet wird. Für spezielle Produkte ist es auch möglich, rac/meso-Mischungen zu verwenden. Die Trennung der Stereoisomeren kann nach literaturbekannten Techniken erreicht werden.

[0033] Veranschaulichende aber nicht beschränkende Beispiele der mindestens einen Metallocenkomponente des Katalysatorsystems sind die folgenden:

Dimethylsilanidyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilanidyl-bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilanidyl-bis-(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilanidyl-bis-(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilanidyl-bis-(2-methyl-4-(α -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilanidyl-bis(2-ethyl-4-(α -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilanidyl-bis(2-methyl-4-(β -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dichloride,

Dimethylsilandiyl-bis(2-ethyl-4-(β -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-diisopropyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
1,2-Butandiyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-ethyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-t-butyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-ethyl-4-methyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2,4-dimethyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-ethyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(5-acenaphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-(5-acenaphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
1,2-Butandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis(2,4,7-trimethyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dipeehylsilandiyl-bis(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
1,2-Butandiyl-bis(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-ethyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-5-isobutyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-5-isobutyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-5-t-butyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2,5,6-trimethyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(α -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-ethyl-4-(α -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(β -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-ethyl-4-(β -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-diisopropyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
1,2-Ethandiyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
1,2-Butandiyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-ethyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-t-butyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Phenyl(methyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-ethyl-4-methyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2,4-dimethyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-ethyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,

Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(5-acenaphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-4-(5-acenaphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 1,2-Ethandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 1,2-Butandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 1,2-Ethandiyl-bis-(2,4,7-trimethyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 1,2-Ethandiyl-bis-(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Diphenylsilandiyl-bis-(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 1,2-Butandiyl-bis-(2-methyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-5-isobutyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-5-isobutyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-5-t-butyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2,5,6-trimethyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl, und dergleichen.

[0034] Diese Metallocenkatalysatorkomponenten sind in US 6,143,686; 5,145,819; 5,243,001; 5,239,022; 5,329,033; 5,296,434; und 5,276,208; und 5,374,752; und EP 549 900 und 576 970 beschrieben.

[0035] Die zur Verwendung im erfundungsgemäßen Katalysatorsystem ausgewählte Metallocenkomponeente ist ein Metallocen, das, wenn es allein verwendet wird, isotaktisches, kristallines Propylenpolymer bildet, und, wenn es in Verbindung mit einem anderen Metallocen verwendet wird, Polymer bildet, das die gewünschten Eigenschaften für die speziell interessante Anwendung besitzt. Bevorzugte Metallocene sind die aus Formeln 2 und/oder 3 ausgewählten, die, wenn sie allein verwendet werden, um Propylenhomopolymer zu bilden, in der Lage sind, ein isotaktisches Polymer mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von etwa 25 000 bis etwa 200 000 bei kommerziell interessanten Temperaturen von etwa 50 °C bis etwa 120 °C zu bilden.

[0036] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann ein anderes Comonomer mit Propylen verwendet werden, um ein für die Faser und das Gewebe geeignetes Copolymer zu bilden. Die verwendeten Metallocene können unterschiedliche Auswirkungen auf das Molekulargewicht in Gegenwart des Comonomers zeigen. Dies beeinflusst auch die Molekulargewichtsverteilung des Produktes. Zum Beispiel haben wir gefunden, dass der Einbau von bis zu 10 Gew.-% Comonomer wie C₂-bis C₁₀- α -Olefin-Comonomer in einer Ausführungsform und bis zu 5 Gew.-% Ethylen-Comonomer in einer anderen Ausführungsform während des hier beschriebenen Polymerisationsverfahrens zu einer wesentlichen Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung im Hochmolekulargewichtsbereich führt.

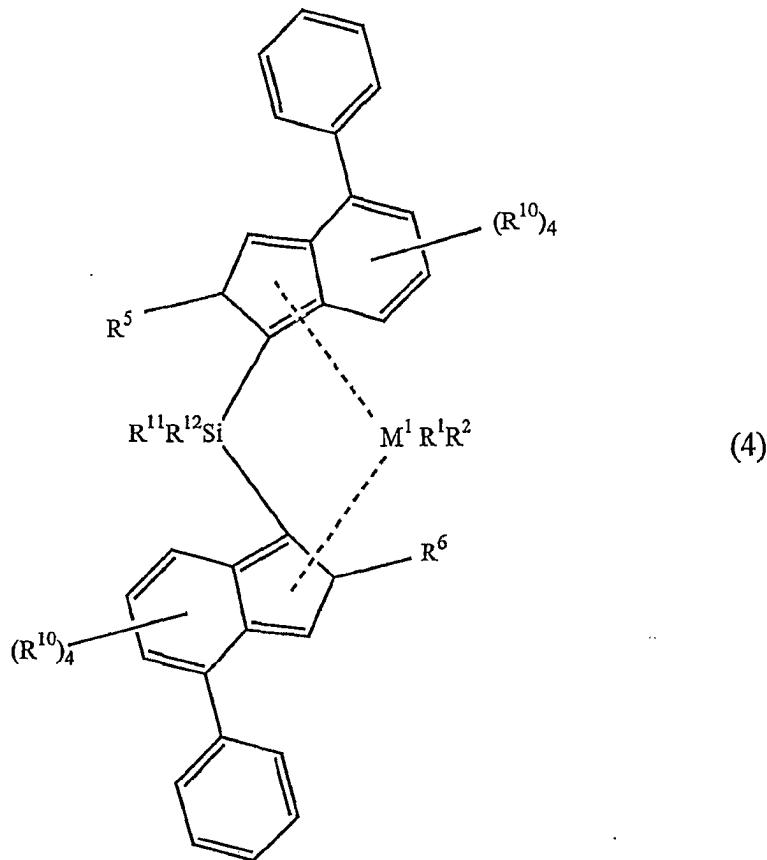
[0037] Eine zusätzliche Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung kann durch Reaktorverfahrenstechniken realisiert werden. Zum Beispiel ist es in der Technik bekannt, die verschiedenen Stufen eines mehrstufigen Polymerisationsprozesses mit unterschiedlichen Mengen an Wasserstoff, einem Molekulargewichtsregulator, zu betreiben, um eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung zu erreichen. Auch kann das Harz vor der Bildung der Fasern mit einem nach Ziegler-Natta hergestellten Polymer oder einem anderen Polymer, das eine Komponente mit relativ niedriger oder hoher Schmelzflussrate (MFR) und höherer Taktizität hat, versetzt oder gemischt werden. In einer Ausführungsform kann das hinzugefügte Polymer ein mit Ziegler-Natta-Katalyse hergestelltes Polymer in Pulverform von weniger als 10 Gew.-% bis zu 50 Gew.-% der gesamten Polymermischung sein.

[0038] In noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Metallocenkomponeente ein verbrücktes 2,4-disubstituiertes Indenylmetallocen, wobei mindestens die Positionen 2 und 4 des Indenylrings wie in Struktur (1) beschrieben substituiert sind. Beispiele für solche Metallocene sind rac-:

Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2,4-dimethylindenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2,5,6-trimethylindenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilandiyl-bis-(4,5,6,7-tetahydrindenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirconium-dichlorid,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirconium-dimethyl,

Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(α -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(β -naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-1-indenyl)-zirconium-dimethyl, und
 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-indenyl)-zirconium-dimethyl.

[0039] In noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Metallocenkomponente ein verbrücktes 4-Phenyl-1-indenyl-substituiertes Metallocen ("verbrücktes 4-Phenylindenyl") wie z.B. Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirkonium-dichlorid und Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirkonium-dimethyl und dergleichen, wobei die 2-Position wie in Struktur (1) beschrieben substituiert ist und die 4-Position phenylsubstituiert ist. Die verbrückten 4-Phenylindenyl-substituierten Metallocene können wie in Struktur (4) beschrieben werden:



wobei R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} und R^{12} wie oben definiert sind, M^1 Zirkonium (Zr) oder Hafnium (Hf) ist und R^1 und R^2 entweder ein Halogen, Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Phenylgruppe sich in der sogenannten "4"-Position des Indenylrings befindet. In einer wünschenswerten Ausführungsform sind R^5 und R^6 C_1 - bis C_5 -Alkylgruppen. Ausführungsformen der Struktur (3) sind Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirkonium-dichlorid, Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirkonium-dichlorid, Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirkonium-dimethyl und Phenyl(methyl)silandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirkonium-dimethyl. Wenn R^1 und/oder R^2 Halogene wie Chlor sind, enthält das Katalysatorsystem bevorzugt eine Lewis-Säure wie eine Alkylaluminiumverbindung; Beispiele hierfür sind Triethylaluminium (TEAL) und Methylalumininoxan (MAO).

Aktivatoren

[0040] Ausführungsformen der Aktivatorkomponente werden hier beschrieben. Metallocene werden im Allgemeinen in Kombination mit irgendeiner Form von Aktivator verwendet, um das aktive Katalysatorsystem zu bilden. Der Begriff "Aktivator" ist hier als eine beliebige Verbindung oder Komponente oder Kombination von Verbindungen oder Komponenten definiert, die in der Lage ist, die Fähigkeit eines oder mehrerer Metallocene zur

Polymerisation von Olefinen zu Polyolefinen zu verstärken.

[0041] In einer Ausführungsform werden ionisierende Aktivatoren verwendet, um die Metallocene zu aktivieren. Diese Aktivatoren können "nicht-ionisch" oder "ionisch" (auch als Aktivatoren auf Basis nicht-koordinierender Anionen oder NCA-Aktivatoren bezeichnet) sein. Die ionischen Aktivatoren sind Verbindungen wie Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat, die die neutralen Metallocenverbindungen ionisieren. Solche ionisierenden Verbindungen können ein aktives Proton oder ein anderes Kation assoziiert mit aber nicht koordiniert an, oder nur locker assoziiert mit dem übrigen Ion der ionisierenden Verbindung enthalten. Auch Kombinationen von Aktivatoren können verwendet werden, z.B. Alumoxan und ionisierende Aktivatoren in Kombinationen, siehe z.B. WO 94/07928. Die nichtionischen Aktivatorvorstufen, die als NCA-Aktivatoren dienen können, sind starke Lewis-Säuren mit nicht-hydrolysierbaren Liganden, von denen mindestens einer elektronenziehend ist, wie diejenigen Lewis-Säuren, die bekanntermaßen ein anionisches Fragment von Dimethylzirkocen (Bis-cyclopentadienylzirkonium-dimethyl) abstrahieren, z.B. Tris-(perfluorphenyl)-bor, Tris-(perfluornaphthyl)-bor oder Tris-(perfluorphenyl)-bor und andere hochfluorierte Triarylborverbindungen.

[0042] Der Begriff "nicht-koordinierendes Anion" beschreibt ein Anion, das entweder nicht an das kationische Metallocen koordiniert oder das nur schwach an dieses Kation koordiniert ist, wodurch es hinreichend labil bleibt, um durch eine neutrale Lewis-Base verdrängt zu werden. "Kompatible" nicht-koordinierende Anionen sind solche, die nicht bis zur Neutralität abgebaut werden, wenn sich der zunächst gebildete Komplex zersetzt. Weiterhin übertragen diese Anionen keine anionischen Substituenten oder Fragmente auf das Kation, um es so dazu zu bringen, eine neutrale 4-fach koordinierte Metallocenverbindung und ein neutrales Nebenprodukt aus dem Anion zu bilden. Erfindungsgemäß geeignete nicht-koordinierende Anionen sind diejenigen, die kompatibel sind und das Metallocenkation in dem Sinne stabilisieren, dass sie seine ionische Ladung in einem Zustand von +1 ausbalancieren, jedoch genügend Labilität behalten, um während der Polymerisation durch ein ethylenisch oder acetylenisch ungesättigtes Monomer verdrängt werden zu können.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Aktivator- und Metallocenkomponenten mit einem Träger wie einem Silicium- oder fluoriertem Siliciumträger (nachstehend weiter ausgeführt) kontaktiert. Somit besitzen diese NCA-Aktivator-Vorläufer üblicherweise keine reaktiven Liganden, die von den Hydroxylgruppen des Metallocids (dem Silanolgruppenproton) des Trägers, sofern vorhanden, protoniert werden können. Zum Beispiel sind beliebige auf Elementen der Gruppe 13 basierende Lewis-Säuren, die nur Alkyl-, Halogen-, Alkoxy- und/oder Amidoliganden tragen, die in wässrigem Medium leicht hydrolysiert werden, nicht geeignet. Mindestens ein Ligand des NCA-Aktivators muss hinreichend elektronenziehend sein, um unter üblichen Reaktionsbedingungen die benötigte Azidität zu erreichen, z.B. Tris-(perfluorphenyl)-bor.

[0044] Zu üblichen Metall/Metalloid-Zentren für den NCA-Aktivator gehören Bor, Aluminium, Antimon, Arsen, Phosphor und Gallium. In einer Ausführungsform ist der NCA-Aktivator eine neutrale Verbindung, die ein Metalloid-Zentrum der Gruppe 13 und als Gegenstück Liganden enthält, die zusammen genügend elektronenziehend sind, so dass die Lewis-Azidität größer oder gleich der von AlCl_3 ist. Beispiele sind Tris-(perfluorphenyl)-bor, Tris-(3,5-di-(trifluormethyl)-phenyl)-bor, Tris-[(di-t-butylmethyilsilyl)-perfluorphenyl]-bor und andere hochfluorierte Triarylbor-Verbindungen. Andere geeignete Aktivatoren sind offenbar von Chen und Marks, 100 Chemical Reviews 1392-1434 (2000); Yang et al., 116 J. Am. Chem. Soc. 10015-10031 (1994); Yang et al., 113 J. Am. Chem. Soc. 3623-3625 (1991); Chien et al. 113 J. Am. Chem. Soc. 8570-8571 (1991); Bochmann et al. 12 Organometallics 633-640 (1999); Herfert et al. 14 Makromol. Chem., Rapid Commun. 91-96 (1993) und in EP 0 704 4.63 und EP 0 513 380.

[0045] Die Verwendung von ionisierenden Innenverbindungen, die kein aktives Proton enthalten, aber in der Lage sind, sowohl das aktive Metallocenkation als auch ein nicht-koordinierendes Anion zu bilden, ist auch bekannt. Siehe EP-A-0 426 637 und EP-A-0 573 403. Ein zusätzliches Verfahren zur Herstellung der ionischen Katalysatoren verwendet ionisierende Anionenvorläufer, die zunächst neutrale Lewis-Säuren sind, aber bei der ionisierenden Reaktion mit den Metallocenverbindungen das Kation und Anion bilden, z.B. die Verwendung von Tris(pentafluorphenyl)bor. Siehe EP-A-0 520 732. Ionische Katalysatoren zur Additionspolymerisation können auch durch Oxidation der Metallzentren von Übergangsmetallverbindungen durch Anionenvorstufen gebildet werden, die metallische oxidierende Gruppen zusammen mit den Anionengruppen enthalten, siehe EP-A-0 495 375. Beispiele geeigneter ionischer NCA-Aktivatoren sind trialkylsubstituierte Ammoniumsalze wie:

Triethylammonium-tetraphenylborat;
Tripropylammonium-tetraphenylborat;
Tri-(n-butyl)-ammonium-tetraphenylborat;
Trimethylammonium-tetrakis-(p-tolyl)-borat;

Trimethylammonium-tetrakis-(o-tolyl)-borat;
 Tributylammonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat;
 Tripropylammonium-tetrakis-(o,p-dimethylphenyl)-borat;
 Tributylammonium-tetrakis-(m,m-dimethylphenyl)-borat;
 Tributylammonium-tetrakis-(p-trifluormethylphenyl)-borat;
 Tributylammoniumtetrakis-(pentafluorphenyl)-borat; und
 Tri-(n-butyl)-ammonium-tetrakis-(o-tolyl)-borat;

[0046] N,N-Dialkylaniliniumsalze wie:
 N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat;
 N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(heptafluorphenyl)-borat;
 N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(perfluor-4-biphenyl)-borat;
 N,N-Dimethylanilinium-tetraphenylborat;
 N,N-Diethylanilinium-tetraphenylborat; und
 N,N-2,4,6-Pentamethylanilinium-tetraphenylborat;

[0047] Dialkylammoniumsalze wie:
 Di-(isopropyl)-ammonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat; und
 Dicyclohexylammonium-tetraphenylborat; und

[0048] Triarylphosphoniumsalze wie:
 Triphenylphosphonium-tetraphenylborate;
 Tri-(methylphenyl)-phosphonium-tetraphenylborate; und
 Tri-(dimethylphenyl)-phosphonium-tetraphenylborat.

[0049] Weitere Beispiele für geeignete ionische NCA-Aktivatoren sind:
 Tropillium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat;
 Triphenylmethylium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat;
 Benzol-(diazonium)-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat;
 Tropilliumphenyl-tris-(pentafluorphenyl)-borat;
 Triphenylmethyliumphenyl-(trispentafluorphenyl)borat;
 Benzol-(diazonium)-phenyl-tris-(pentafluorphenyl)-borat;
 Tropillium-tetrakis-(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-borat;
 Triphenylmethylium-tetrakis-(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-borat;
 Benzol-(diazonium)-tetrakis-(3,4,5-trifluorphenyl)-borat;
 Tropillium-tetrakis-(3,4,5-trifluorphenyl)-borat;
 Benzol-(diazonium)-tetrakis-(3,4,5-trifluorphenyl)-borat;
 Tropillium-tetrakis-(3,4,5-trifluorphenyl)-aluminat;
 Triphenylmethylium-tetrakis-(3,4,5-trifluorphenyl)-aluminat;
 Benzol-(diazonium)-tetrakis-(3,4,5-trifluorphenyl)-aluminat;
 Tropillium tetrakis(1,2,2-trifluorethenyl)borate;
 Triphenylmethylium-tetrakis-(1,2,2-trifluorethenyl)-borat;
 Benzol-(diazonium)-tetrakis-(1,2,2-trifluorethenyl)-borat;
 Tropillium-tetrakis-(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)-borat;
 Triphenylmethylium-tetrakis-(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)-borat; und
 Benzol-(diazonium)-tetrakis-(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)-borat.

[0050] In der Ausführungsform, in der die Metallliganden der Metallocenkomponente Halogenreste enthalten (z.B. Bis-(cyclopentadienyl)-zirkonium-dichlorid, wobei die R¹- und R²-Gruppen in den Strukturen 1 bis 3 ein Halogen sind), die unter Standardbedingungen nicht zur ionisierenden Abstraktion in der Lage sind, können diese durch bekannte Alkylierungsreaktionen mit organometallischen Verbindungen, wie Lithium- oder Aluminiumhydriden oder Alkylen, Alkylalumoxanen, Grignard-Reagenzien usw., umgesetzt werden. Siehe EP-A-0 500 944 und EP-A1-0 570 982 für in situ-Verfahren, die die Reaktion von Alkylaluminiumverbindungen mit dihalogensubstituierten Metallocenverbindungen vor oder zusammen mit der Zugabe der aktivierenden anionischen Verbindungen beschreibt. Zum Beispiel können Triethylaluminium (TEAL) oder MAO verwendet werden, um die in situ reaktive Metallocenkomponente zu bilden.

Trägerzusammensetzungen

[0051] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatorsysteme sind bevorzugt trägergestützt

unter Verwendung eines porösen teilchenförmigen Materials, wie z.B. Talk, anorganischen Oxiden, anorganischen Chloriden und harzartigen Materialien wie Polyolefinen oder anderen polymeren Verbindungen. Insbesondere ist das Katalysatorsystem üblicherweise die resultierende Zusammensetzung aus dem Kontaktieren von mindestens Metallocenkomponente, Aktivatorkomponente und Trägerkomponente.

[0052] Bevorzugte Trägermaterialien sind poröse anorganische Oxidmaterialien, zu denen die Metallocide der Gruppen 2, 3, 4, 5, 13 oder 14 des Periodensystems der Elemente gehören. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Mischungen davon sind besonders bevorzugt. Andere anorganische Oxide, die entweder allein oder in Kombination mit dem Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid verwendet werden können, sind Magnesiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid und dergleichen.

[0053] In einer Ausführungsform ist das Trägermaterial poröses Siliciumdioxid, das eine Oberfläche im Bereich von 10 bis 700 m²/g, ein Gesamtporenvolumen im Bereich von 0,1 bis 4,0 cm³/g und eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 10 bis 500 µm hat. Bevorzugt ist die Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m²/g, das Porenvolumen im Bereich von 0,5 bis 3,5 cm³/g und die durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 20 bis 200 µm. In noch einer weiteren Ausführungsform ist die Oberfläche im Bereich von 100 bis 400 m²/g, das Porenvolumen im Bereich von 0,8 bis 3,0 cm³/g und die durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 30 bis 100 µm. Die durchschnittliche Porengröße typischer poröser Trägermaterialien ist im Bereich von 10 bis 1000 Å. Bevorzugt werden Trägermaterialien verwendet, die einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 50 bis 500 Å und in einer anderen Ausführungsform von 75 bis 350 Å haben. Es kann wünschenswert sein, das Siliciumdioxid bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis etwa 800 °C zwischen etwa 3 bis etwa 24 Stunden lang zu entwässern.

[0054] In einer anderen Ausführungsform des Trägers wird das poröse Siliciumdioxid durch Behandlung mit einer Fluorverbindung fluoriert, bevor der Träger mit den Metallocen- oder Aktivator-Komponenten zur Reaktion gebracht wird. Die Fluorverbindungen, die geeignet sind, Fluor für den Träger zur Verfügung zu stellen, sind bevorzugt Fluor enthaltende anorganische Verbindungen. Solche anorganischen Fluor enthaltenden Verbindungen können beliebige Verbindungen sein, die ein Fluoratom enthalten, sofern sie kein Kohlenstoffatom enthalten. Besonders bevorzugt sind anorganische Fluor enthaltende Verbindungen ausgewählt aus NH₄BF₄, (NH₄)₂SiF₆, NH₄PF₆, NH₄F, (NH₄)₂TaF₇, NH₄NbF₄, (NH₄)₂GeF₆, (NH₄)₂SmF₆, (NH₄)₂TiF₆, (NH₄)₂ZrF₆, MoF₆, ReF₆, GaF₃, SO₂ClF, F₂, SiF₄, SF₆, ClF₃, ClF₅, BrF₅, IF₇, NF₃, HF, BF₃, NHF₂ und NH₄HF₂. Von diesen sind NH₄BF₄ und (NH₄)₂SiF₆ bevorzugte Ausführungsformen.

[0055] Ammoniumhexafluorosilikat und Ammoniumtetrafluoroborat Fluorverbindungen sind üblicherweise feste, teilchenförmige Materialien, wie es auch die Siliciumdioxid-Träger sind. Ein bevorzugtes Verfahren zur Behandlung des Trägers mit der Fluorverbindung ist es, die zwei Komponenten durch einfaches Mischen bei einer Konzentration von 0,01 bis 10,0 mmol F/g des Trägers, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 6,0 mmol F/g des Trägers und am meisten bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3,0 mmol F/g des Trägers, trocken zu vermischen. Die Fluorverbindung kann mit dem Träger entweder vor oder nach dem Einfüllen in das Gefäß zum Entwässern oder Calcinieren des Trägers trocken gemischt werden. Entsprechend ist die auf dem Träger vorhandene Fluorkonzentration im Bereich von 0,6 bis 3,5 Gew.-% des Trägers.

[0056] Ein anderes Verfahren zur Behandlung des Trägers mit der Fluorverbindung ist, die Fluorverbindung in einem Lösungsmittel wie Wasser aufzulösen und dann den Träger mit der Lösung, die die Fluorverbindung enthält, zu kontaktieren. Wenn Wasser verwendet wird und Siliciumdioxid der Träger ist, ist es bevorzugt, eine Wassermenge zu verwenden, die geringer als das Gesamtporenvolumen des Trägers ist.

[0057] Entwässerung oder Calcinierung des Siliciumdioxids ist vor der Reaktion mit der Fluorverbindung nicht notwendig. Bevorzugt wird die Reaktion zwischen dem Siliciumdioxid und der Fluorverbindung bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis etwa 1000 °C und weiter bevorzugt von etwa 200 °C bis etwa 600 °C für etwa 2 bis 8 Stunden durchgeführt.

[0058] Die Metallocene, der Aktivator und das Trägermaterial können auf vielfältige Weise kombiniert werden. Geeignete Trägertechniken sind in US 5,972,823 und 5,643,847 und WO 00/12565 beschrieben.

[0059] Unabhängig davon, ob die Metallocene und ihr Aktivator getrennt vorkontaktiert werden oder ob die Metallocene und der Aktivator sofort kombiniert werden, ist das Gesamtvolumen der Reaktionslösung, die zu dem porösen Träger hinzugefügt wird, in einer Ausführungsform weniger als etwa das 4-fache des Gesamtporenvolumens des porösen Trägers, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa das 3-fache des Gesamtporenvolumens des porösen Trägers und in noch einer weiteren Ausführungsform im Bereich von mehr

als dem 1-fachen bis weniger als etwa dem 2,5-fachen des Gesamtporenvolumens des porösen Trägers. Verfahren zur Messung des Gesamtporenvolumens des porösen Trägers sind in der Technik wohlbekannt. Das bevorzugte Verfahren ist in 1 EXPERIMENTAL METHODS IN CATALYST RESEARCH 67-96 (Academic Press 1968) beschrieben.

[0060] Verfahren zur Trägerstützung von ionischen Katalysatoren, die Metallocenkationen und nicht-koordinierende Anionen enthalten, sind in WO 91/09882, WO 94/03506, WO 96/04319 und in der gleichzeitig anhängigen, am 24. Juni 1999 eingereichten U.S.S.N. 09/339,128 beschrieben. Die Verfahren umfassen im Allgemeinen entweder physikalische Adsorption auf herkömmlichen polymeren oder anorganischen Trägern, die weitgehend dehydratisiert und dehydroxyliert worden sind, oder die Verwendung von neutralen Anionenvorläufern, die hinreichend starke Lewis-Säuren sind, um zurückgehaltene Hydroxygruppen in Siliciumdioxid enthaltenden anorganischen Oxiden oder fluormodifizierten Trägern zu aktivieren, so dass die Lewis-Säure an den Träger gebunden wird und ein Wasserstoff der Hydroxygruppe verfügbar wird, um die Metallocenverbindungen zu protonieren.

[0061] Dasträgergestützte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation verwendet werden, oder das Katalysatorsystem kann unter Verwendung von in der Technik wohlbekannten Verfahren präpolymerisiert werden. Zu Details im Hinblick auf Präpolymerisation siehe US 4,923,833 und 4,921,825, EP 0 279 863 und EP 0 354 893.

Polymerisationsverfahren

[0062] Das erfindungsgemäßeträgergestützte Katalysatorsystem kann in einer beliebigen geeigneten Polymerisationstechnik verwendet werden. Verfahren und Apparaturen zur Durchführung solcher Polymerisationsreaktionen sind wohlbekannt. Dieträgergestützten Katalysatoraktivatoren können in ähnlichen Mengen und unter ähnlichen Bedingungen wie bekannte olefinische Polymerisationskatalysatoren verwendet werden.

[0063] Der Begriff "Polymerisation" schließt hier Copolymerisation und Terpolymerisation ein, und die Begriffe Olefine und olefinisches Monomer schließen hier α -Olefine, Diolefine, gespannte cyclische Olefine, styrolische Monomere, acetylenisch ungesättigte Monomere, cyclische Olefine allein oder in Kombination mit anderen ungesättigten Monomeren ein. Die Zusammensetzung aus Metallocen undträgergestütztem Katalysator ist in der Koordinationspolymerisation ungesättigter Monomere, die konventionell bekanntermaßen unter Koordinationspolymerisationbedingungen polymerisierbar sind, brauchbar. Zu geeigneten Monomeren für das erfindungsgemäße Polymer gehören Ethylen und C_3 -bis C_{12} - α -Olefine. Auch solche Bedingungen sind wohlbekannt und schließen Lösungspolymerisation, Aufschämmungspolymerisation und Niederdruckgasphasenpolymerisation ein. Die erfindungsgemäßenträgergestützten Metallocenkatalysatorzusammensetzungen sind somit insbesondere geeignet in den bekannten Betriebsarten, die Festbett-, Fließbett-, Wirbelschicht- oder Aufschämmungsverfahren anwenden, die in einzelnen, aufeinanderfolgenden oder parallelen Reaktoren durchgeführt werden.

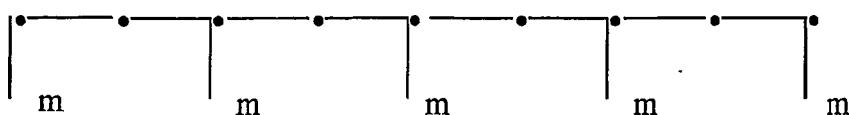
[0064] Polymerisationstechniken zur Olefinpolymerisation können Lösungspolymerisation-, Aufschämmungspolymerisation- oder Gasphasenpolymerisationstechniken sein. Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung solcher Polymerisationsreaktionen sind wohlbekannt und z.B. in 12 ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING 504-541 (John Wiley and Sons, 1988) und in 2 METAL-LOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378 (John Wiley and Sons, 2000) beschrieben. Der erfindungsgemäße Katalysator kann in ähnlichen Mengen und unter ähnlichen Bedingungen wie bekannte Olefinpolymerisationskatalysatoren verwendet werden.

[0065] Die erfindungsgemäßen Polymere können mit den eben beschriebenen Katalysatoren entweder in Chargenbetriebs-, halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Propylenpolymerisationssystemen hergestellt werden. Bevorzugte Polymerisationssysteme sind die kontinuierlichen Verfahren, einschließlich verdünnter Aufschämmung, grober Aufschämmung (Kreislauf und gerührter Tank) und Gasphase (gerührt und Wirbelsbett). Eine kontinuierliche Polymerisation kann in einem einzelnen Reaktor eines der obigen Typen, in zwei oder mehr in Reihe betriebenen Reaktoren oder in zwei oder mehr parallel betriebenen Reaktoren durchgeführt werden. Wenn zwei oder mehr Reaktoren in einem kontinuierlichen Verfahren betrieben werden, können die mehreren Reaktoren alle vom selben Typ sein oder können eine beliebige Kombination der Typen sein.

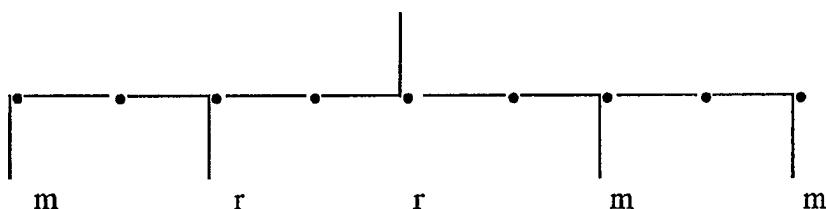
[0066] Wasserstoffgas wird in der Olefinpolymerisation häufig verwendet, um die endgültigen Eigenschaften des Polyolefins zu steuern, wie in POLYPROPYLENE Handbook 76-89 (Hanser Publishers, 1996) beschrieben. Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems ist bekannt, dass höhere Konzentrationen

(Partialdrücke) von Wasserstoff die Schmelzflussrate (MFR) des gebildeten Polyolefins, insbesondere Polypropylen, erhöhen. Die Schmelzflussrate (MFR) kann somit durch die Wasserstoffkonzentration beeinflusst werden, was wiederum die optimale Verfahrenstemperatur für die Faserherstellung beeinflusst. Üblicherweise gilt, dass je höher die Schmelzflussrate des Polypropylens ist, desto feiner sind die Fasern und desto einheitlicher ist die Abdeckung, die in dem Gewebe erzielt werden kann. Harze mit höherer Schmelzflussrate können auch bei niedrigeren Temperaturen verarbeitet werden und neigen zur Bildung von weniger Verperlung. Die endgültige Qualität des Gewebes, das aus den erfindungsgemäßen Fasern hergestellt wird, wird somit durch die Wasserstoffkonzentration während der Polymerisation oder die letztendliche Schmelzflussrate des Polymers beeinflusst.

[0067] Aus den oben beschriebenen Katalysatorsystemen und Verfahren hergestelltes Propylen hat verbesserte Eigenschaften. Das Polypropylen neigt dazu, hoch isotaktisch zu sein, gemessen anhand der meso-Weglänge der Polypropylenketten, und dabei eine relative enge Molekulargewichtsverteilung zu erhalten. Isotaktische Polypropylene sind jene Polymere, bei denen die anhängenden Kohlenwasserstoffgruppen der Polymerkette im Raum auf derselben Seite oder Ebene der Polymergrundgerüstkette angeordnet sind. Nimmt man isotaktisches Polypropylen als ein Beispiel, wird die isotaktische Struktur üblicherweise so beschrieben, dass die herabhängenden Methylgruppen auf derselben Seite einer hypothetischen Ebene durch die Kohlenstoffgrundgerüstkette des Polymers wie unten gezeigt mit den ternären Kohlenstoffatomen von aufeinanderfolgenden monomeren Einheiten verknüpft sind:



[0068] Der Grad an isotaktischer Regularität kann durch NMR-Techniken gemessen werden, und die übliche Nomenklatur für eine isotaktische Pentade ist "mmmm", wobei jedes "m" für eine "meso"-Dyade oder aufeinanderfolgende Methylgruppen auf derselben Seite in der Ebene steht. Einzelne Einfügungen von invertierten Konfigurationen führen wie unten gezeigt zu rr-Triaden:



[0069] Wie in der Technik bekannt ist, vermindert jede Abweichung oder Umkehrung in der Ordnung der Polymerstruktur den Grad an Isotaktizität und damit die Kristallinität, zu der das Polymer in der Lage ist. Idealerweise ist das Polypropylen um so höher isotaktisch, je länger die mmmm-Abfolgen oder meso-Abfolgelängen sind. Defekte und Inversionen wie die 1,3- oder 2,1-Insertion sind unerwünscht, wenn ein isotaktisches Polymer erwünscht ist. Die nachfolgenden Daten spiegeln die hochisotaktische Beschaffenheit der erfindungsgemäßen Polypropylen-Ausführungsformen wieder. Erfindungsgemäße Polymere ("Harze") haben in einer Ausführungsform weniger als 50 Stereodefekte pro 1000 Einheiten und in einer anderen Ausführungsform weniger als 25 Stereodefekte pro 1000 Einheiten und in noch einer weiteren Ausführungsform meso-Abfolgelängen (meso run lengths; MRL) größer als 100, wie durch NMR gezeigt.

[0070] Da verschiedene ionische und/oder metallische Spezies als Katalysatoren und Co-Katalysatoren in dem Polymerisationsverfahren verwendet werden, können in dem endgültigen Polymer einige dieser Komponenten vorhanden sein. Das Polymer kann gewaschen (oder "entascht") werden, um einige oder alle dieser Materialien zu entfernen. Das Verfahren des Waschens des Polymers wird nach dem Polymerisationsverfahren an Granulaten oder Perlen des Homopolymers durchgeführt. In einer Ausführungsform werden die Granulaten des Polymers in einem Gegenstrom mit einem Lösungsmittel wie einem Alkohol, z.B. Isobutanol (2-Methyl-1-propanol), und flüssigem Propylen bei einer Temperatur von 25 °C bis 80 °C entweder in einer Mischung oder allein gewaschen.

[0071] Die Gegenwart von Metallen oder ionischen Komponenten im Polymer kann – vor oder nach dem Waschen – nach Methoden gemessen werden, die dem Fachmann bekannt sind. In einer Ausführungsform können die Metalle unter Verwendung von induktiv gekoppelter Plasma-Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES) (Jobin-Yvon Emission Division of Instrument S.A., Modell JY138 Ultrace) gemessen werden, während Chlorid- und Silicium-Ionen unter Verwendung von Röntgenfluoreszenz (X-Ray Fluorescence; XRF) (Philips X-Ray Analytical Co. Modell PW1404) bestimmt wurden. Die Geräte werden kalibriert, indem die Intensitäten einer

Serie von Standards bekannter Konzentration bestimmt werden und diese Werte auf eine Eichkurve gefüttet werden. Für ICP-AES wurden die zu messenden Proben erst verascht, dann in einer geeigneten sauren Lösung aufgelöst und anschließend angemessen verdünnt, um in den Bereich der Standardeichkurve zu fallen. Für XRF wurden formgepresste Platten zur Bestimmung von Chlorid (Cl^-) und Si hergestellt.

[0072] Wegen der hohen Reaktivität des hier beschriebenen Katalysatorsystems sind das erfindungsgemäße Polymer und die erfindungsgemäße Folie auch dadurch charakterisiert, dass sie einen relativ niedrigen Anteil an metallischen und ionischen Rückständen sowohl vor dem Entaschen als auch nach dem Entaschen im Vergleich zu anderen Verfahren zur Herstellung von Polymeren und Folien haben. Die Aluminium- und Chlorrückstände (kombiniert) des erfindungsgemäßen Homopolymers liegen im Bereich von weniger als 25 ppm in einer Ausführungsform, weniger als 15 ppm in einer anderen Ausführungsform und weniger als 10 ppm in noch einer weiteren Ausführungsform. In noch einer anderen Ausführungsform betragen die Aluminium- und Chlorrückstände 10 ppm bis 25 ppm.

Faser- und Gewebeherstellungsverfahren

[0073] Schmelzblasfasern wurden unter Verwendung eines Schmelzblasverfahrens hergestellt, das in der Technik zur Vliesstoffherstellung wohlbekannt ist. Ein Überblick des Verfahrens kann aus Melt Blown Process, MELT BLOWN TECHNOLOGY TODAY 7-12 (Miller-Freeman Publs., Inc. 1989) erhalten werden. Das Testen von Proben wird unter Verwendung eines TANDEC Accurate Products Schmelzblasanlage erreicht; der Extruder war ein 5 cm-Extruder mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 30:1.

[0074] Das Schmelzblasverfahren wurde wie in den Beispielen in den Tabellen 3 bis 5 folgt durchgeführt. Schmelzblasgewebe wurden aus den in Tabelle 2 beschriebenen Materialien unter Verwendung der Accurate Products Schmelzblas-Pilotanlage, die sich im TANDEC-Gebäude an der University of Tennessee in Knoxville befindet, hergestellt. Diese Pilotanlage wurde zuvor in diesem Dokument beschrieben. Die Düse hat 501 Löcher über eine Breite von 20 Inch (20 Löcher pro Inch). Jedes Loch hat einen Durchmesser von 0,015 Inch (0,38 mm). Die Rückstellung (set back) und die Spaltweite in der Düse wurden beide auf 0,030 Inch (0,76 mm) eingestellt. Die Fasern wurden horizontal auf eine rotierende Sammeltrommel gesprührt. Die Trommel hat eine poröse metallische Sieboberfläche mit einem partiellen Vakuum, das an dem Punkt, an dem sich die Fasern auf der Trommel sammeln, von innen gezogen wird, um die Abkühlung der Fasern zu unterstützen und sie auf der Formfläche zu halten. Während sich die Fasern auf der Trommel ansammeln, bilden sie ein Gewebe, das kontinuierlich entfernt und auf eine Walze aufgewickelt wird.

[0075] Bei den Daten der Faser- und Gewebeeigenschaften sind die Bedingungen im Verlauf von Tabelle 3 bis Tabelle 5 Beispiele zunehmend höheren Durchsatzes. Die Daten in Tabelle 3 sind bei 0,4 ghm (g/Loch/min; grams/hole/min) und 8 Inch DCD (Düse-Kollektor-Abstand; die-to-collector distance). Die Daten in Tabelle 4 entsprechen 0,8 ghm und 10 Inch DCD. Die Daten in Tabelle 5 entsprechen 0,8 ghm und 8 Inch DCD. Das Harz kann bei einer Temperatur an oder oberhalb seines Schmelzpunktes und unterhalb des Flammpunktes des Harzes verarbeitet werden. In den vorliegenden Beispielen beträgt die Verarbeitungstemperatur (Düsen-temperatur) 390 bis 450 °F, und der Luftdruck beträgt von 2 bis 12 psi, wie in den Tabellen angegeben.

[0076] Alle in Tabelle 3 beschriebenen Gewebe wurden bei einem Durchsatz von 0,4 g/Loch/min (grams/hole/min; ghm) und einem Düse-Kollektor-Abstand (die-to-collector distance) von 8 Inch hergestellt und haben ein Basisgewicht von etwa 25 g/m² (gsm). Die Düsen- und Prozesslufttemperaturen wurden in einem Bereich von 390 bis 450 °F variiert, um die beste Verarbeitungstemperatur für jedes Material zu finden. Höhere Temperaturen führten zu übermäßiger Verperlung und geringere Temperaturen erzeugten zur Benutzung ungeeignete, steife oder spröde Gewebe. Dieser Bereich wurde auf vorheriger Erfahrung basierend ausgewählt und wurde während des Probelaufs angepasst, um die besten Gewebe zu erzeugen. Die Verfahrensluftgeschwindigkeit wurde für jedes Harz bei jeder Bedingung optimiert, indem die Luftgeschwindigkeit gesteigert wurde, bis "Flusenbildung" (fly) beobachtet wurde, und dann die Luftgeschwindigkeit vermindert wurde, bis die "Flusenbildung" (fly) verschwand. Dies ergibt die höchste praktikable Luftgeschwindigkeit und erzeugt allgemein das Gewebe mit der besten Qualität für jedes Harz bei dieser Temperatur, diesem Durchsatz und diesem DCD. Die Gewebe wurden dann mit einer "Verperlungs"-Bewertung durch einen erfahrenen Techniker versehen und auf Wassersäule und Luftdurchlässigkeit getestet. Die besten Gewebe, die über den Bereich der Temperaturen hergestellt worden waren, wurden dann im Vergleich verwendet. Die Gewebe in Beispiel 1 wurden aus Harzen mit einer Schmelzflussrate (MFR) im Bereich von 1000 bis 2000 hergestellt.

[0077] Alle in Tabelle 4 beschriebenen Gewebe wurden wie in Tabelle 2 beschrieben hergestellt, außer dass ein Durchsatz von 0,8 g/Loch/min (grams/hole/min; ghm) und ein Düse-Kollektor-Abstand (die-to-collector dis-

tance) von 10 Inch verwendet wurden. Die hergestellten Gewebe hatten ein Basisgewicht von etwa 25 g/m² (gsm). Die Gewebe in Tabelle 4 wurden aus Harzen mit einer Schmelzflussrate (MFR) im Bereich von etwa 1400 bis 2000 hergestellt. Gewebe wurden auch aus Harzen mit Schmelzflussraten (MFRs) von etwa 2300 bis 2800 hergestellt. Das erfindungsgemäße Gewebe hat eine überlegene Wassersäule gegenüber dem Metallocen-Vergleichsgewebe und ein viel geringeres Verperlungs niveau. Der Luftdurchlässigkeitswert des erfindungsgemäßen Gewebes weist auch darauf hin, dass es gleichmäßiger ist und eine geringere mittlere Porengröße als das Vergleichsgewebe hat.

[0078] Alle in Tabelle 5 beschriebenen Gewebe wurden wie in Tabelle 2 hergestellt, außer dass ein Durchsatz von 0,8 g/Loch/min (grams/hole/min; ghm) und ein Düse-Kollektor-Abstand (die-to-collector distance) von 8 Inch verwendet wurden. Die Gewebe wurden aus Harzen mit einer Schmelzflussrate (MFR) im Bereich von etwa 1000 bis 2000 hergestellt. Die hergestellten Gewebe hatten ein Basisgewicht von etwa 25 g/m² (gsm). Das erfindungsgemäße Gewebe E1-F hat eine höhere Wassersäule und weniger Verperlung als das Vergleichsmetallocen-Gewebe C1 mit ähnlicher Schmelzflussrate (MFR). Die Luftdurchlässigkeit des erfindungsgemäßen Gewebes weist darauf hin, dass es ein gleichmäßigeres Gewebe als das Vergleichsgewebe ist. Die Daten sind weiter unten beschrieben.

[0079] Die vorliegende Erfindung ist eine Faser und ein aus der Faser hergestelltes Gewebe, das Polypropylen von Reaktorqualität (nicht mit Peroxiden oder Molekulargewichts-reduzierenden Mitteln behandelt) mit einer Schmelzflussrate (MFR) von 100 bis 5000 dg/min in einer Ausführungsform und von 500 bis 3000 dg/min in einer anderen Ausführungsform, größer als 1000 dg/min in noch einer weiteren Ausführungsform und von 1000 bis 2000 dg/min in noch einer weiteren Ausführungsform hat, und weniger als 50 Stereodefekte pro 1000 Einheiten hat. Das Polypropylen hat üblicherweise eine Molekulargewichtsverteilung im Bereich von 1 bis 5 in einer Ausführungsform, und von 2 bis 4 in einer anderen Ausführungsform und von 2 bis 3 in noch einer weiteren Ausführungsform.

[0080] Verschiedene Additive können in das Polymer eingebaut werden, das zur Herstellung der Fasern und Gewebe für verschiedene Zwecke verwendet wird. Zu solchen Additiven gehören z.B. Stabilisierer, Antioxidantien, Füllstoffe, Färbungsmittel, Kristallkeimbildner und Formentrennmittel. Primäre und sekundäre Antioxidantien sind z.B. gehinderte Phenole, gehinderte Amine und Phosphate. Kristallkeimbildner sind z.B. Natriumbenzoat und Talk. Um die Kristallisationsraten zu verbessern, können auch andere Kristallkeimbildner verwendet werden, wie Ziegler-Natta-Olefinprodukt oder ein anderes hochkristallines Polymer. Andere Additive wie Dispergiermittel, z.B. Acrowax C, können auch enthalten sein. Gleitmittel sind z.B. Oleamid und Erucamid. Auch Katalysatordeaktivierungsmittel werden häufig verwendet, z.B. Calciumstearat, Hydrotalcit und Calciumoxid und/oder andere in der Technik bekannte Säureneutralisierer.

Testverfahren

[0081] Molekulargewichtsbestimmungen. Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen (molecular weights distributions; MWD) wurden unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie bestimmt. Techniken zur Bestimmung des Molekulargewichts (M_n und M_w) und Molekulargewichtsverteilung (MWD) wurden wie in US 4,540,753 an Cozewith et al. und den darin zitierten Verweisen und in Verstrate et al., 21 Macromolecules 3360 (1988) und den darin zitierten Verweisen verwendet.

[0082] Wassersäule. Wassersäule (Hydrostatic Head (HH)) ist INDA-Standardtest IST 80.6 (98). Ein Bereich des Gewebes wird zum Testen von der Testrolle abgerissen, nachdem die ersten wenigen Windungen verworfen wurden, um eine saubere, ungestörte Probe zu gewährleisten. Vier Exemplare werden ausgewählt, zwei von jeder Seite (rechts und links) des Gewebes. Die Wassersäule wird an jedem Exemplar gemessen und die Ergebnisse gemittelt. Die Einheiten der Messungen für die Werte des HH sind in Inch.

[0083] Luftdurchlässigkeit. Luftdurchlässigkeit ist INDA-Standardtest IST 70.0-70 (R82). 10 Exemplare werden vom Probegewebe ausgewählt; 5 von jeder Seite des Gewebes. Die Luftdurchlässigkeit wird an jedem Exemplar gemessen und die Ergebnisse gemittelt. Die Einheit der Luftdurchlässigkeit ist Fuß³/Fuß²/min.

[0084] Verperlung. Verperlung ist ein Maß für die Zahl der Deformationen, Defekte oder Löcher in dem gebildeten Polymergewebe. Ein Defekt kann z.B. eine Anhäufung von Polymermaterial sein, die im Durchmesser 10- bis 1000-mal größer ist als der Durchmesser der Fasern. Qualitative Testverfahren zur Bestimmung von "Verperlung" können in US 5,723,217 gefunden werden. Gewebeproben werden zufällig von der MB-Geweberolle abgerissen, und ein mehrere Fuß langer Abschnitt, der die gesamte Breite des Gewebes umfasst, wird von der Rolle abgeschnitten. Die Proben werden gegen eine hintergrundbeleuchtete Glasplatte gehalten und

visuell von "1" bis "5" nach dem Niveau an Verperlung (1 = sehr geringe Verperlung; "5" = sehr hohes Niveau an Verperlung) bewertet. Eine Serie von Photographien von MB-Geweben, die Verperlungsniveaus entsprechend jeder Kategorie von 1 bis 5 enthalten, dienen als Standard zur Bewertung der Gewebe. Ein Verperlungswert wird dann durch Zählen der Zahl von Defekten oder Löchern pro Flächeneinheit bestimmt. Dies kann z.B. durch Betrachtung des Gewebes in einem Mikroskop und manuelles Zählen der Zahl von Verperlungen pro Flächeneinheit durchgeführt werden. Siehe auch Yan, Z. und Bresee, R.R., Flexible Multifunctional Instrument for Automated Nonwoven Web Structure Analysis, 69 TEXTILE RES. J. 795-804 (1999).

[0085] Thermische Analyse. Thermodynamische Schmelzwärmedaten (H_c , H_f) wurden durch Differentials-
canningkalorimetrie (DSC) bestimmt, wobei das Verfahren wie folgt ist. 6 bis 10 mg einer bei etwa 200 °C bis 230 °C gepressten Folienlage des Polymers werden mittels einer Stanzdüse entfernt. Diese Probe wird bei Raumtemperatur 80 bis 100 Stunden getempert. Am Ende des Temperzeitraums wird die Probe in ein Differentials-
canningkalorimeter (Perkin Elmer 7 Series Thermal Analysis System) gegeben und auf -50 °C bis -70 °C gekühlt. Die Probe wird dann mit einer Geschwindigkeit von 20 °C/min auf eine Endtemperatur von 200 °C bis 220 °C erwärmt, und die Wärmeleistung wird als die Fläche unter der Schmelzpeakkurve der Probe aufgezeichnet, die üblicherweise bei 30 °C bis 175 °C ihr Maximum erreicht und zwischen den Temperaturen 0 °C und 200 °C auftritt. Die Wärmeleistung in Joule ist ein Maß für die Schmelzwärme. Der Schmelzpunkt wird als die Temperatur der größten Wärmeabsorption innerhalb des Schmelzbereichs der Probe aufgezeichnet. Dies wird als erstes Schmelzen bezeichnet. Die Probe wird dann mit einer Geschwindigkeit von 10 °C/min auf 25 °C abgekühlt. Die nicht-isothermale Kristallisationstemperatur wird als die Temperatur der größten Wärmeentwicklung, üblicherweise zwischen 100 °C bis 125 °C, aufgezeichnet. Die Fläche unter dem Peak entspricht der Kristallisationswärme (H_c).

[0086] Die Probe wird durch Erwärmen ein zweites Mal geschmolzen; dies wird als zweite Schmelze bezeichnet und ist reproduzierbarer als die erste Schmelze. Die Peakschmelztemperatur der zweiten Schmelze wird als "2d T_m" verzeichnet. Die Halbwertszeit der Kristallisation ($t_{1/2}$) kann bestimmt werden, indem die Probe bei 200 °C 5 Minuten lang geschmolzen wird, die Probe von der Schmelze so schnell wie möglich im DSC auf eine voreingestellte Temperatur abgeschreckt wird, die Probe bei der Temperatur gehalten wird und die Probe isotherm kristallisiert gelassen wird. Isotherme Kristallisation im Bereich von 120 °C bis 135 °C funktioniert im Allgemein für Polypropylen am besten. In den Beispielen wurden Temperaturen von 125 °C und 128 °C verwendet. Die Wärmeentwicklung wird dann als Funktion der Zeit gemessen, während die Probe kristallisiert. Die Fläche unter dem Peak wird gemessen, und die Zeit, die den Peak in zwei gleiche Flächen teilt, wird als die Halbwertszeit der Kristallisation definiert. (Die Fläche unter dem Peak wird gemessen und in zwei gleiche Flächen entlang der Zeitskala geteilt. Die verstrichene Zeit entsprechend der Zeit, zu der die Hälfte der Fläche des Peaks erreicht wird, wird als die Halbwertszeit der Kristallisation definiert.) Je kürzer die Zeit, desto schneller die Kristallisationsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Kristallisationstemperatur. Die konsistentesten Ergebnisse werden bei gut gemischten Materialien wie extrudierten oder vorgefertigten Proben erhalten.

[0087] ^{13}C -NMR. ^{13}C -NMR-Daten wurden bei 100 MHz bei 125 °C an einem Varian VXR 400 NMR-Spektrometer erhalten. Es wurden ein 90°-Puls, eine Erfassungszeit von 3,0 Sekunden und eine Pulsverzögerung von 20 Sekunden verwendet. Die Spektren wurden breitbandentkoppelt und ohne gepulste Entkopplung (gated decoupling) aufgenommen. Für die Methylresonanzen der Polypropylene werden ähnliche Relaxationszeiten und Kern-Overhauser-Effekte erwartet, welche die einzigen für quantitative Zwecke verwendeten Homopolymer-Resonanzen waren. Eine typische Anzahl von aufgenommenen Scans (transients) war 2500. Die Probe war in Tetrachlorethan-d₂ bei einer Konzentration von 15 Gew.-% gelöst. Alle Frequenzen des Spektrums wurden in Bezug auf einen internen Tetramethylensilan-Standard aufgenommen. Im Falle des Polypropylen-Homopolymers wurden die Methylresonanzen in Bezug auf 21,81 ppm für mmmm aufgenommen, was dem veröffentlichten Literaturwert von 21,855 ppm für einen internen Tetramethylensilan-Standard nahekommt. Die verwendeten Pentaden-Zuordnungen sind wohletabliert.

[0088] Schmelzflussrate. Die Schmelzflussrate (MFR) wurde nach der Methode von ASTM D 1238-95, Bedingung L bestimmt.

Beispiele

[0089] Die vorliegende Erfindung mag unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Tabellen besser verstanden werden, wobei sie durch diese nicht eingeschränkt werden soll. Nachfolgend wird auf jedes erfindungsgemäße Beispiel mit einem Buchstaben "E" und einer Nummer (z.B. E1, E2 usw.) Bezug genommen, während auf die Vergleichsbeispiele durch einen Buchstaben "C" und eine Nummer (z.B. C1, C2 usw.) Bezug genommen wird. Die Beispiele demonstrieren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung und sollten die

Erfindung in keiner Weise einschränken.

[0090] Erfindungsgemäßes Beispiel 1. Ein erfindungsgemäßes Beispiel E1 für zur Herstellung der Fasern und Gewebe verwendetes Polypropylen wurde unter Verwendung eines Katalysatorsystems hergestellt, das ein Metallocen auf einem Siliciumdioxid-Träger, entweder nicht-fluoriertem Siliciumdioxid ("nicht-F") oder fluoriertem Siliciumdioxid ("F") und einen NCA-Aktivator, wie in US 6,143,686 beschrieben, enthielt. Das Katalysatorsystem wurde wie allgemein beschrieben hergestellt: rac-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkonium-dimethyl und wurde mit Tris(perfluorophenyl)bor in Toluol (Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA) und N,N-Diethylanilin kombiniert. Siliciumdioxid, entweder fluoriert oder nicht-fluoriert, wurde separat hinzugefügt. Das fluorierte Siliciumdioxid ist in WO 00/12565 beschrieben. Eine Toluol-Lösung von Kemamid™ SD 990 (8 g von AS 990 in 80 g Toluol, C.K. Witco Corporation, Greenwich, CT) wurde vor dem Trocknen zu der Aufschämmung hinzugefügt. Die Analyse zeigt typischerweise eine Beladung von 10 Gew.-% Al, 0,20 Gew.-% Zr und ein molares Al/Zr-Verhältnis von 175.

[0091] Mehrere Chargen des Katalysatorsystems wurden kombiniert, um genügend Beladung für die Polymerisationsläufe zur Verfügung zu stellen. Das Katalysatorsystem wurde zum Zwecke einer leichten Zugabe zum Reaktor ölaufgeschlämmt (20 Gewichtsteile Katalysator auf 80 Gewichtsteile Drakeol™ Mineralöl (Penreco, Dickinson TX)).

[0092] Die erfindungsgemäßen Polymerbeispiele wurden wie folgt in einem Zwei-Reaktor-System polymerisiert. Die Polymerisation wurde in einem kontinuierlich gerührten Tank im Pilotmaßstab durchgeführt, wobei das Massen-Flüssigphasen-Polymerisationsverfahren zwei Reaktoren in Reihe verwendete. Die Reaktoren waren mit Ummantelungen zur Ableitung der Polymerisationswärme ausgestattet. Die Reaktortemperatur wurde auf etwa 50 bis 75 °C mit 5 bis 10 °C Differenz zwischen den Reaktoren eingestellt. Der Katalysator wurde mit einer Rate von etwa 5 bis 7 g/h zugeführt. Eine 2 Gew.-%ige Lösung von Triethylaluminium (TEAL) in Hexan wurde als Abfänger verwendet und in einer Menge von 15 mppm hinzugefügt. Propylen wurde mit einer Rate von etwa 85 bis 95 kg/h zugeführt.

[0093] Herstellung von fluoriertem Siliciumdioxid. Allgemein wurden 20 bis 70 g SiO₂ (Grace Davison, ein Tochterunternehmen von W.W. Grace Co., Conn.) als Syropol® 952 ("952 Silicagel") mit einem N₂-Porenvolumen von 1,63 cm³ und einer Oberfläche von 312 m²/g mit 0,5 bis 3 g Ammoniumhexafluorosilicat (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) trocken gemischt. Das hinzugefügte Ammoniumhexafluorosilicat entspricht 1,05 mmol F/g Silikagel. Die Mischung wurde in eine 5 cm ID mal 50 cm Vycor-Glasröhre überführt, die 3,8 cm von einem Ende entfernt eine mittlere Fritte enthielt. Die Röhre wurde in einen Röhrenofen eingebbracht, und ein N₂-Strom (220 cm³/min) wurde durch die Fritte hochgeleitet, um das Siliciumdioxidbett zu verwirbeln. Der Ofen wurde gemäß dem folgenden Plan geheizt:

Erhöhe die Temperatur von 25 bis 150 °C über 5 Stunden

Halte die Temperatur bei 150 °C für 4 Stunden

Erhöhe die Temperatur von 150 auf 500 °C über 2 Stunden

Halte die Temperatur bei 500 °C für 4 Stunden

Heizung aus und lasse unter N₂ abkühlen

Nach dem Abkühlen wurde das fluorierte Siliciumdioxid unter N₂ gelagert.

[0094] Metallocenharz-Vergleichsbeispiel 1. Metallocen-Vergleichsbeispiele (C1) von Polypropylen wurden unter Verwendung eines Metallocens auf einem Siliciumdioxid-Träger hergestellt. Das Katalysatorsystem beinhaltete Siliciumdioxid-trägergestütztes rac-Dimethylsilandiyl-bis(2-methylindenyl)zirkonium-dichlorid, das allgemein wie folgt hergestellt wurde: das Metallocen wurde mit Methylalumoxan-Lösung in Toluol (Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA) versetzt; zu dieser Mischung wurde MS 948 Siliciumdioxid (25 µm durchschnittliche Partikelgröße; 1,6 ml/g Porenvolumen (Davison Chemical Division of W.R. Grace, Baltimore, MD), das zuvor entwässert worden war, hinzugefügt. Eine toluolische Lösung von Kemamid™ AS 990 (8 g AS 990 in 80 g Toluol, C.K. Witco Corporation, Greenwich, CT) wurde vor dem Trocknen zu der Aufschämmung hinzugefügt.

[0095] Mehrere Chargen des Katalysatorsystems wurden kombiniert, um genügend Beladung für die Polymerisationsläufe zur Verfügung zu stellen. Das Katalysatorsystem wurde zum Zwecke der leichten Zugabe zum Reaktor ölaufgeschlämmt (20 Gewichtsteile Katalysator auf 40 Gewichtsteile Drakeol™ Mineralöl (Penreco, Dickinson, TX)).

[0096] Vergleichsbeispiel 1 (C1) wurde wie folgt in einem Zwei-Reaktor-System polymerisiert. Die Polymerisation wurde in einem kontinuierlich gerührten Tank im Fabrikmaßstab durchgeführt, wobei das Masse-Flüs-

sigphase-Polymerisationsverfahren zwei Reaktoren in Reihe verwendete. Die Reaktoren waren mit Ummantelungen ausgestattet, um die Polymerisationswärme abzuleiten. Die Reaktortemperatur wurde auf etwa 50 bis 75 °C mit etwa einer 10 °C-Differenz zwischen den Reaktoren eingestellt. Eine 2 Gew.-%ige Lösung von Triethylaluminium (TEAL) in Hexan wurde als Abfänger verwendet und in einer Menge von 15 mppm hinzugefügt. Das Harz wurde mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 100 Pfund/h hergestellt.

[0097] Harzvergleichsbeispiel 2. Dieses (C2) ist ein Ziegler-Natta-katalysiertes Polypropylen PP 3746G, das von ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX) erhalten wurde.

[0098] Harzvergleichsbeispiel 3. Dieses (C4) ist ein Ziegler-Natta-katalysiertes Polypropylen PP 3546G, das von ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX) erhalten wurde.

[0099] Die Daten in Tabelle 1 spiegeln die hochisotaktische Charakteristik der erfindungsgemäßen Harze wieder. Die Daten in Tabelle 2 spiegeln die Vorteile der Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere im Vergleich zu entweder Ziegler-Natta (ZN)-katalysiertem Polypropylen oder zu einem Metallocenkatalysierten Vergleichspolypropylen wieder. Die Kristallisationshalbwertszeiten der erfindungsgemäßen Harze sind gegenüber den Vergleichs-Metallocenen (C1) bei der in Tabelle 2 gezeigten Schmelzflussrate (MFR) verbessert. Ferner ist für die erfindungsgemäßen Harze die Kristallisationstemperatur (Tc) höher als für die Vergleichsmetallocene, was ein Hinweis darauf ist, dass die erfindungsgemäßen Harze während der Verarbeitung bei höheren Temperaturen kristallisieren werden, was vorteilhaft ist. Schließlich ist die zweite Schmelztemperatur (2d Tm) der erfindungsgemäßen Harze gegenüber den Metallocen-Vergleichsharzen verbessert, was die höhere isotaktische Natur der erfindungsgemäßen Harze anzeigt.

[0100] Die höhere Taktizität (größere MRL) des erfindungsgemäßen Polymers führt zu kürzeren Kristallisationshalbwertszeiten unter Ruhebedingungen. Die inhärent schnellere Kristallisationsrate verkürzt vermutlich die Kristallisationszeiten während der Schmelzblasverarbeitung, was zu geringerer Verperlung führt. In einer Ausführungsform betragen die Kristallisationshalbwertszeiten für die erfindungsgemäßen Harze 2,5 bis 6,5 Minuten, in einer anderen Ausführungsform 2,8 bis 5 Minuten und in noch einer weiteren Ausführungsform 3 bis 4,5 Minuten bei 125 °C. Die Daten in den Tabellen 3 bis 5 spiegeln die Vorteile der erfindungsgemäßen Fasern und Gewebe wieder. Da Verperlung in einem Gewebe nachteilig ist, kann allgemein erkannt werden, dass die erfindungsgemäßen Gewebe verminderte Verperlung im Vergleich zu Vergleichs-Metallocenen (C1) und ZN-katalysiertem Gewebe haben. Insbesondere ist es typisch, dass die Verperlung ansteigt (die Verperlungsbewertung ansteigt) wenn entweder die Schmelzflussrate (MFR) des Harzes abnimmt und/oder der Durchsatz des Harzes zur Bildung von Fasern ansteigt, wie es im Verlauf von Tabelle 3 zu Tabelle 5 der Fall ist. Die erfindungsgemäßen Fasern und Gewebe sind unter den allermeisten Bedingungen gegenüber den Vergleichsfasern und -geweben verbessert.

[0101] Zum Beispiel ist bei einer Düsenteratur von 390 bis 450 °F (200 bis 232 °C) die Verperlung verbessert (geringer) bei den erfindungsgemäßen Geweben bei 0,4 ghm, 8 Inch DCD für die Harze mit nominaler Schmelzflussrate (MFR) von 1600 wie in Tabelle 3 angegeben, aber die Wassersäule (HH), die ein Maß für die Barrierequalitäten des Gewebes ist, ist höher, was vorteilhaft ist. Bei den Harzen mit nominaler Schmelzflussrate (MFR) von 2600 sind dieselben Qualitäten bei den erfindungsgemäßen Beispielen gegenüber den Vergleichsbeispielen insgesamt verbessert.

[0102] Die Daten der Tabelle 4, die einen höheren Durchsatz im Vergleich zu den Bedingungen in Tabelle 3 widerspiegelt, zeigen weiter die Vorteile der erfindungsgemäßen Fasern und Gewebe gegenüber den Vergleichsbeispielen. Zum Beispiel zeigt das erfindungsgemäße Gewebe bei den Proben mit nominaler Schmelzflussrate (MFR) von 1600 verbesserte Wassersäule und Verperlung gegenüber dem Vergleich, eine Tendenz, die für die Proben mit einer nominalen Schmelzflussrate (MFR) von 2600 gültig bleibt. Obwohl die Verperlung dazu neigt, bei höherem Durchsatz zu steigen, sind die erfindungsgemäßen Proben nichtsdestotrotz verbessert, wenn sie mit den Vergleichsbeispielen verglichen werden.

[0103] Schließlich zeigen die Daten der Tabelle 5 bei 0,8 ghm und 8 Inch DCD die Vorteile der erfindungsgemäßen Fasern und Gewebe. Während die Verperlung insgesamt, wie an der Zunahme der Verperlungsbewertung zu sehen ist, zugenommen hat, sind die erfindungsgemäßen Fasern und Gewebe (E1) verbessert, wenn sie mit den Metallocen-katalysierten Vergleichsfasern und -geweben bei gleicher Schmelzflussrate (MFR) verglichen werden.

[0104] Die erfindungsgemäßen Fasern und Gewebe haben verbesserte Verperlungs-Eigenschaften. In einer Ausführungsform hat ein aus der Faser gebildetes Gewebe eine Verperlungsbewertung von 0,5 bis 1,5 bei 0,4

ghm, 8 Inch DCD und einer Schmelzflussrate (MFR) von 1200 bis 3000. In einer anderen Ausführungsform hat ein aus der Faser gebildetes Gewebe eine Verperlungsbewertung von 0, 5 bis 4 bei 0, 8 ghm, 8 Inch DCD und einer Schmelzflussrate (MFR) von 1200 bis 3000. Die Wassersäule des erfindungsgemäßen Gewebes wurde auch entweder verbessert oder erhalten. In einer Ausführungsform hat das erfindungsgemäße Gewebe einen Wassersäulen-Wert von ab größer als 20 Inch in einer Ausführungsform, und 20 bis 26 Inch in einer anderen Ausführungsform bei 0,4 ghm, 8 Inch DCD und einer Schmelzflussrate (MFR) von 1200 bis 3000 für ein 25 gsm Gewebe, das aus der Faser an der Accurate Products-Anlage bei TANDEC hergestellt worden war. In einer anderen Ausführungsform hat ein aus der Faser hergestelltes Gewebe einen Wassersäulen-Wert von ab größer als 15 Inch in einer Ausführungsform und von 15 bis 30 Inch in einer anderen Ausführungsform bei 0,8 ghm, 8 Inch DCD und einer Schmelzflussrate (MFR) von 1200 bis 3000 für ein 25 gsm Gewebe; das aus der Faser auf der Accurate Products-Anlage bei TANDEC hergestellt worden war.

[0105] Aus dem neuen erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellte Fasern und Gewebe haben verbesserte Eigenschaften gegenüber den Vergleichsbeispielen. Insbesondere erzeugt das unter Verwendung von den verbrückten 2,4-disubstituierten Metallocenen, den 4-Phenylindenyl-substituierten Indenylmetallocenen und NCA-Aktivatoren im Allgemeinen hergestellte Polypropylen ein Polypropylen mit verbesserten Kristallisationshalbwertszeiten gegenüber Metallocenkatalysator-Vergleichssystemen und erzeugt dabei ein Polypropylen mit einer Schmelzflussrate (MFR) im Bereich von 100 bis 5000 dg/min in einer Ausführungsform. Das Polypropylen ist eine Verbesserung gegenüber nach Ziegler-Natta katalysiertem Produkt, insofern als das Polypropylen von Reaktorqualität ist, somit müssen keine Peroxide zugesetzt werden. Die Kristallisationstemperatur (Tc) der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Harze beträgt 111 bis 116 °C in einer Ausführungsform und 112 bis 115 °C in einer anderen Ausführungsform. Die zweite Schmelztemperatur (2d Tm) des Harzes ist im Bereich von 148 bis 158 °C in einer Ausführungsform und 150 bis 154 °C in einer anderen Ausführungsform, mit weniger als 50 Stereodefekten pro 10 000 Einheiten im Polypropylen der Fasern und Gewebe. Die meso-Abfolgelänge dieser Polypropylene ist üblicherweise größer als 75. Die Metallocenen können trägergestützt oder nicht trägergestützt sein.

[0106] Die aus dem Polypropylen hergestellten Fasern sind zur Herstellung verbesserter Gewebe geeignet, die ein niedriges Niveau an Verperlung haben und dabei die Wassersäule beibehalten oder verbessern. Die Fasern können in Schmelzblasgeweben verwendet werden. Die Kristallisationsraten der erfindungsgemäßen Gewebe sind schneller im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen. Schnellere Kristallisationsraten führen vermutlich zu verminderter Verperlung.

[0107] Eine der Eigenschaften von Schmelzblasbahnen, die in Absorberprodukten verwendet werden, sind ihre Barriereeigenschaften, wie sie üblicherweise durch die hydrostatische Festigkeit (hydrostatic resistance) gemessen wird. Die Schmelzblasbahnen, die mit Vergleichs-Metallocenen hergestellt werden, haben geringere Luftdurchlässigkeit als Bahnen, die aus konventionellen Peroxid-behandelten Materialien mit vergleichbarer Schmelzflussrate (MFR) hergestellt werden. Dies ist ein Anzeichen der guten Gewebeeinheitlichkeit und geringen Porengröße. Allerdings haben im Stand der Technik verwendete Metallocene höhere Verperlungsniveaus, was die Barriereeigenschaften des Gewebes verschlechtert. Die Verwendung der verbrückten 4-Phenylindenyl-Metallocene vermindert unerwarteterweise die Verperlungsniveaus im Vergleich zu Metallocen-Katalysatoren des Standes der Technik. Dies führt zu verbesserten Wassersäule- und Barriereeigenschaften. Es gibt Verbesserungen gegenüber den ZN-katalysierten Harzen durch Eliminierung der Notwendigkeit von Peroxiden. Ferner ergeben die neuen Metallocene äquivalente oder verbesserte Wassersäule im Vergleich zu den ZN-Harzen mit äquivalenter oder verbesserter Verperlung.

[0108] Die Polypropylene mit hoher Schmelzflussrate (MFR) aus diesen Metallocenen ermöglichen, dass das Material bei Temperaturen bis zu 35 °C unterhalb des Optimums für Ziegler-Natta-katalysierte Materialien mit niedrigerer Schmelzflussrate (MFR) verarbeitet wird. Die Kombination der höheren Schmelzflussrate (MFR) und der schnellen Kristallisationsraten ergibt Fasern, die weiche, einheitliche Bahnen von Gewebe mit sehr niedrigen Niveaus an Verperlung ergeben. Das erfindungsgemäße Metallocen ermöglicht die Herstellung von Produkten mit höherer Schmelzflussrate (MFR) im Reaktor, als dies mit unbehandelten Ziegler-Natta (ZN)-Produkten möglich ist, ohne die Notwendigkeit von Peroxid-Behandlung, die unerwünscht ist, weil sie Spezies mit niedrigem Molekulargewicht erzeugt. Dies erlaubt die Verarbeitung bei niedrigeren Temperaturen, was zu einer längeren Lebensdauer der Düsenspitzen und vermindernden Energiekosten führt, und die höheren Schmelzflussraten (MFR), die in der vorliegenden Erfindung erreichbar sind, führen zu besseren Barriereeigenschaften und besseren Filtrationseffizienzen.

Erzeugnisse

[0109] Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Fasern haben viele Verwendungen allein oder in der Form eines Gewebes. Diese Gewebe können in einer Reihe von Anwendungen verwendet werden. Eine Anwendung ist die Herstellung eines Laminats (oder "Komposit") aus Schmelzblasgewebe (meltblown fabric, "M") oder Spinnvliesgewebe (spinbond fabric, "S"), welches die Vorteile der Festigkeit der Spinnvliesgewebe und der besseren Barriereeigenschaften der Schmelzblasgewebe kombiniert. Ein typisches Laminat oder Komposit hat drei oder mehr Schichten, eine oder mehrere sandwichartig zwischen zwei oder mehr Spinnvliesschichten angeordnete Schmelzbläschicht(en), oder SMS-Gewebe-Komposite. Beispiele anderer Kombinationen sind SSMMSS, SMMS und SMMSS-Komposite. Komposite können aus den erfindungsgemäßen Schmelzblasgeweben auch mit anderen, entweder synthetischen oder natürlichen Materialien hergestellt werden, um brauchbare Erzeugnisse zu ergeben. Die Gewebe können entweder einzel- oder mehrschichtig für viele Anwendungen wie Kleidung, Schutzkleidung, Absorbererzeugnisse und Geräte zur Luft- und Flüssigkeitsfiltration verwendet werden.

[0110] Aus dem erfindungsgemäßen Schmelzblaspolypropylengewebe können Kleidungsgegenstände hergestellt werden. Insbesondere ist chirurgische Kleidung brauchbar, die medizinisches Personal vor flüssigkeitsübertragbaren Pathogenen schützen muss und Patienten vor denselben Pathogenen schützen muss. Die erfindungsgemäßen Vliesgewebe und -laminate können für chirurgische Umhänge aller Größen, Kappen, Umhänge, Schuhschützter, Gesichtsmasken und andere Kleidungsstücke verwendet werden.

[0111] Die Polypropylenfasern können auch verwendet werden, um Komponenten für Wegwerfwindeln und Damenhygieneprodukte herzustellen. Windelkomponenten wie Schenkelbündchen sind Beispiele für Komponenten. Das erfindungsgemäße Gewebe und Laminat ist in einer beliebigen Anwendung brauchbar, bei der eine Flüssigkeitsbarriere gewünscht wird, die leicht ist und dabei gute Abriebbeständigkeit behält. Ferner sind die erfindungsgemäßen Gegenstände, insbesondere Kleidungsgegenstände, üblicherweise entsorgbar.

[0112] Die erfindungsgemäßen Gewebe sind auch brauchbar als Luft- oder Flüssigkeitsfilter. Beispiele für Filteranwendungen sind Auto- und Fahrzeugfahrgastraumfilter, Haushaltslüftungsfilter, Reinraumfilter, industrielle Asche- und Partikelfilter, chirurgische und Staubbelaßungsmasken, Getränkefilter, pharmazeutische Filter, medizinische Filter, Wasseraufreinigungsfilter und Freizeitfilter wie Schwimmbeckenfiltern. Die Filter können in Form von Bögen oder Patronen brauchbar sein und können mehrschichtig oder von mehrfacher Dichte (multi-density) sein.

[0113] Obwohl die vorliegende Erfindung unter Bezug auf einzelne Ausführungsformen beschrieben und illustriert worden ist, werden Durchschnittsfachleute erkennen, dass die Erfindung sich zu vielen verschiedenen Abwandlungen eignet, die hier nicht erläutert sind. Aus diesem Grund sollte sich zur Bestimmung des wahren Umfangs der vorliegenden Erfindung nur auf die angefügten Ansprüche bezogen werden.

[0114] Alle Prioritätsdokumente werden hier vollständig durch Bezugnahme für alle Gerichtsbarkeiten eingeschlossen, in denen solche Einbeziehungen erlaubt sind. Ferner werden alle hier zitierten Dokumente einschließlich Testverfahren hier vollständig durch Bezugnahme für alle Gerichtsbarkeiten eingeschlossen, in denen solche Einbeziehungen erlaubt sind.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Daten von durch erfindungsgemäße Metallocen-katalysierte Polymerisation von Propylen und vergleichende Metallocen-katalysierte Polymerisation von Propylen hergestelltem Polypropylen.

Beispiel	MFR (dg/min)	Stereo	Regio	Gesamt	MRL*
C1	700	110	33	143	70
C1	700	128	36	164	61
E1-nicht F	507	23	79	102	98
E1-nicht F	507	16	88	104	96
E1-F	1500	28	66	94	110

* Meso-Abfolgelänge (meso run length)

Tabelle 2. Harzeigenschaften

Harz	Kataly- sator	Harz-MFR (dg/min)	Tc (°C)	2d Tm (°C)	Kristallisations- halbwertszeiten (min)	
					bei 125 °C	bei 128 °C
C3	ZN	1200*	-	-	-	-
C3	ZN	1483	115,9	158,8	2,2	3,9
E1-F	MC	1582	113,3	152,9	3,5	7,1
E1-F	MC	1822	114,6	153,3	3,1	6,0
E1-F	MC	2447	114,3	152,6	3,3	6,4
C1	MC	1586	110,7	148,3	6,6	13,6
C1	MC	2232	110,7	147,6	8,2	17,8
C1	MC	2609	110,9	147,8	8,0	17,8

* ungefähr

Tabelle 3. Faser- und Gewebeeigenschaften bei 0,4 ghm; 8 inch DCD

Harz	Basis- ge- wicht Gsm ¹	Harz-MFR (dg/min) ⁴	Düsens- temp. °F (°C)	Luft- druck ² psi	HH Inch	Luft- durch- lässig- keit ft ³ /ft ² /	Verper- bung min
------	--	-----------------------------------	-----------------------------	------------------------------------	------------	--	------------------------

Proben mit nominaler MFR von 1600							
C3	26,3	1200	450 (232)	8	18,5	85	MH ³
E1-F	26,6	1650	450 (232)	5	24,1	63	1
E1-F	24,4	1650	420 (215)	9	23,8	85	1
C1	25,9	1600	420 (215)	6	20,1	66	3
C2	25,2	1500	420 (215)	12	24,2	79	2
E1-F	24,4	1820	420 (215)	8	26,0	78	1
E1-F	25,3	1820	390 (200)	12	24,3	89	1
Proben mit nominaler MFR von 2600							
C1	26,9	2600	390 (200)	3	12,5	114	1
E1-F	26,0	2450	390 (200)	9	26,6	66	1
E1-F	26,6	2450	420 (215)	4	20,9	82	1
C1	23,7	2200	420 (215)	2	15,8	119	1

1. Basisgewicht des Gewebes in g/m².

2. Luftdruck in Pfund pro Quadratinch.

3. Mäßig hoch, näherungsweise ein Wert von 4.

4. Diese Werte sind Nennwerte, die auf Werten der Tabelle 2 basieren.

Tabelle 4. Faser- und Gewebeeigenschaften bei 0,8 ghm; 10 inch DCD

Harz	Basis-ge-wicht	Harz-MFR (dg/min) ⁴	Düsen-temp. °F (°C)	Luft-druck ² psi	HH Inch	Luft-durch-lässig-keit ft ³ /ft ² /min	Verper-lungsbewer-tung
Proben mit nominaler MFR von 1600							
C1	25,6	1600	420(215)	9	14,7	108	3
E1-F	24,9	1650	420(215)	12	17,8	120	1
E1-F	25,5	1820	420(215)	9	18,5	112	2
C2	26,3	1500	450(232)	10	16,3	103	3
Proben mit nominaler MFR von 2600							
C1	26,3	2600	390(200)	6	17,4	111	3
E1-F	25,6	2450	390(200)	12	21,3	100	1

1. Basisgewicht des Gewebes in g/m².

2. Luftdruck in Pfund pro Quadratinch.

Tabelle 5. Faser- und Gewebeeigenschaften bei 0,8 ghm; 8 inch DCD

Harz	Basis-ge-wicht	Harz-MFR (dg/min) ⁴	Düsen-temp. °F (°C)	Luft-druck ² psi	HH Inch	Luft-durch-lässig-keit ft ³ /ft ² /min	Verper-lungsbewer-tung
Proben mit nominaler MFR von 1600							
C3	26,2	1200	450(232)	12	15,7	81	5
C1	25,4	1600	420(215)	9	15,9	79	5
E1-F	25,6	1650	420(215)	12	20,3	80	3
E1-F	25,3	1820	420(215)	9	18,1	95	4
C2	25,5	1500	420(215)	12	17,5	105	2,5
Proben mit nominaler MFR von 2600							
C1	26,2	2600	390(232)	6	21,6	94	4
E1-F	26,3	2450	390(232)	12	23,6	67	2

1. Basisgewicht des Gewebes in g/m².

2. Luftdruck in Pfund pro Quadratinch.

Patentansprüche

1. Faser, die Polypropylen von Reaktorqualität enthält, das eine Kristallisationshalbwertszeit von 2,5 bis

6,5 Minuten und weniger als 50 Stereodefekte pro 1000 Einheiten hat.

2. Faser nach Anspruch 1, wobei die Schmelzflussrate des Polypropylens von 500 dg/min bis 3000 dg/min beträgt.
3. Faser nach Anspruch 1, wobei die Schmelzflussrate des Polypropylen größer als 1000 dg/min ist.
4. Faser nach Anspruch 1, wobei das Polypropylen eine MWD im Bereich von 2 bis 4 hat.
5. Faser nach Anspruch 1, wobei das Polypropylen ein Homopolymer ist.
6. Faser nach Anspruch 1, wobei das Polypropylen eine Kristallisationshalbwertszeit von 2,8 bis 5 Minuten hat.
7. Faser nach Anspruch 1, wobei die Faser schmelzblasen ist.
8. Gewebe, das aus einer Faser gemäß Anspruch 1 gebildet ist, wobei das Gewebe eine Verperlungsbe-
wertung von 0,5 bis 1,5 bei 0,4 ghm, 8 Inch DCD hat und das Polypropylen eine MFR von 1200 bis 3000 auf-
weist.
9. Gewebe, das aus einer Faser gemäß Anspruch 1 gebildet ist, wobei das Gewebe eine Verperlungsbe-
wertung von 0,5 bis 4 bei 0,8 ghm, 8 Inch DCD hat und das Polypropylen eine MFR von 1200 bis 3000 aufweist.
10. Gewebe, das aus einer Faser gemäß Anspruch 1 gebildet ist, wobei ein aus der Faser gebildetes Ge-
webe einen Wassersäulen-Wert von größer als 20 Inch bei 0,4 ghm, 8 Inch DCD und einer MFR von 1200 bis
3000 hat.
11. Gewebe, das aus einer Faser gemäß Anspruch 1 gebildet ist, wobei ein aus der Faser gebildetes Ge-
webe einen Wassersäulen-Wert von größer als 15 Inch bei 0,8 ghm, 8 Inch DCD und einer MFR von 1200 bis
3000 hat.
12. Verfahren zur Herstellung einer Schmelzblasfaser gemäß Anspruch 1, bei dem das Polypropylen mit
einem Katalysatorsystem polymerisiert wird, das mindestens ein verbrücktes 2,4-disubstituiertes Indenylme-
tallocen enthält, und das hergestellte Polypropylen in Faser überführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das Katalysatorsystem auch einen Aktivator auf Basis nicht-ko-
ordinierender Anionen enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das Katalysatorsystem auch einen Siliciumdioxid-Träger enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das Katalysatorsystem auch einen fluorierten Siliciumdioxid-Trä-
ger enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen