



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 14 381 T2 2004.12.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 187 857 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 210/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 14 381.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/23894**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 953 163.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/75203**

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

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.12.2004**

(30) Unionspriorität:

137980 P	07.06.1999	US
387364	31.08.1999	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(72) Erfinder:

FORD, Ray, Randal, Longview, US; VANDERBILT, James, Jeffrey, Longview, US; WILLIAMS, Stephen, Darryl, Longview, US

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLEN/OLEFIN INTERPOLYMERE**

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylen/Olefin-Copolymeren, welche bei einem gegebenen Schmelzindex (MI) und einer gegebenen Dichte verringerte Schmelztemperatur-Maxima (T_m) aufweisen. Das Schmelztemperatur-Maximum (T_m) wird alternativ als Schmelzübergangstemperatur oder Schmelzpunkt bezeichnet. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verringerung des Schmelztemperatur-Maximums (T_m) von Ethylen/Olefin-Copolymeren mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte. Zusätzlich betrifft diese Erfindung neue Ethylen/Olefin-Copolymere und Folien und Industrieerzeugnisse, die daraus hergestellt sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

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

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

[0004] Es sind verschiedene Katalysatoren für die Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen bekannt. Beispiele für derartige Katalysatoren sind wie folgt:

1. Chromoxid-Katalysatoren, die Ethylen zu Polyethylenen hoher Dichte (HDPE) mit hohem Molekulargewicht und einer breiten Molekulargewichtsverteilung polymerisieren. Diese Katalysatoren basieren typisch auf Cr(6+) und sind auf einem Träger getragen.
2. Organochrom-Katalysatoren, wie Bis(triphenylsilyl)chromat, getragen auf Siliciumdioxid und mit Organoaluminium-Verbindungen aktiviert, und Bis(cyclopentadienyl)chrom, getragen auf Siliciumdioxid.
3. Ziegler-Natta-Katalysatoren, die typisch aus einer Übergangsmetall-Komponente und einem organometallischen Cokatalysator bestehen, der typisch eine Organoaluminium-Verbindung ist.
4. Ein Olefinpolymerisations-Katalysator, der Olefine so polymerisiert, daß Homopolymere und Copolymere von Olefinen mit einer Molekulargewichtsverteilung (MWD) von 1 bis 2,5 erzeugt werden.
5. Metallocen-Katalysatoren, die typisch aus einem Übergangsmetall mit mindestens einer substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienyl- oder Pentadienyl-Einheit und einem organometallischen Cokatalysator bestehen, bei dem es sich typisch um Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder um eine Aryl-substituierte Borverbindung handelt.
6. Katalysatoren der Gruppe 13 der Art, die im U.S. Patent Nr. 5,777,120 beschrieben ist, wie kationische Aluminiumalkylamidinat-Komplexe mit einem organometallischen Cokatalysator, bei dem es sich typisch um Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine Aryl-substituierte Borverbindung handelt.
7. Katalysatoren der Art, die im U.S. Patent Nr. 5,866,663 beschrieben ist, wie kationische Nickelalkyldiimin-Komplexe mit einem organometallischen Cokatalysator, bei dem es sich typisch um Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine Aryl-substituierte Borverbindung handelt.
8. Katalysatoren der Art, die in Organometallics, 1989, Band 17, Seiten 3149–3151 beschrieben ist, wie neutrale Nickelalkylsalicylaldiminato-Komplexe.
9. Katalysatoren der Art, die im Journal of the American Chemical Society, 1998, Band 120, Seiten 7143–7144, beschrieben ist, wie kationische Eisenalkylpyridinbisimin-Komplexe mit organometallischem Cokatalysator, bei dem es sich typisch um Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine Aryl-substituierte Borverbindung handelt.
10. Katalysatoren der Art, die im Journal of the American Chemical Society, 1996, Band 118, Seiten 10008–10009, beschrieben ist, wie kationische Titanalkyldiamid-Komplexe mit einem organometallischen Cokatalysator, bei dem es sich typisch um Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine Aryl-substituierte Borverbindung handelt.

[0005] Die obigen Katalysatoren sind auf einem inerten porösen, teilchenförmigen Träger getragen oder können darauf getragen sein.

[0006] Es ist bei der Polymerisation von Olefinen, insbesondere, wenn Ziegler-Natta-Katalysatoren verwendet werden, bekannt, gegebenenfalls Elektronendonatoren zu verwenden. Derartige Elektronendonatoren tragen häufig zu einer Erhöhung der Effizienz des Katalysators und/oder zur Steuerung der Stereospezifität des Polymers bei, wenn ein von Ethylen verschiedenes Olefin polymerisiert wird. Elektronendonatoren werden, wenn sie im Katalysator-Herstellungsschritt verwendet werden, als innere Elektronendonatoren bezeichnet. Elektronendonatoren werden, wenn sie auf andere Weise als beim Katalysator-Herstellungsschritt verwendet werden, als äußere Elektronendonatoren bezeichnet. Beispielsweise kann der äußere Elektronendonator dem vorgebildeten Katalysator, dem Vorpolymer und/oder dem Polymerisationsmedium zugesetzt werden.

[0007] Die Verwendung von Elektronendonatoren auf dem Gebiet der Propylen-Polymerisation ist wohl bekannt und wird hauptsächlich verwendet, um die ataktische Form der Polymere zu verringern und die Erzeugung von isotaktischen Polymeren zu erhöhen. Die Verwendung von Elektronendonatoren verbessert im Allgemeinen die Produktivität des Katalysators bei der Herstellung von isotaktischem Polypropylen. Dies ist allgemein im US-Patent Nr. 4,981,930 gezeigt. Es ist auch bekannt, Elektronendonatoren zu verwenden, um das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung von Polypropylen zu steuern. Das Ergebnis der Erhöhung der Stereoregelmäßigkeit, entweder des isotaktischen oder des syndiotaktischen Gehalts von Polypropylen, besteht darin, daß die Kristallinität des Polymers erhöht wird, welche im Allgemeinen mit einer Erhöhung des Schmelztemperatur-Maximums (T_m) korreliert. Dies ist allgemein in den U.S. Patenten Nr. 5,710,222 und 5,688,735 gezeigt.

[0008] Das Konzept der Stereoregelmäßigkeit ist auf dem Gebiet der Ethylen-Copolymerisation nicht relevant, wenn Ethylen mindestens etwa 50 Gew.-% der insgesamt in dem Polymer vorhandenen Monomere ausmacht. Siehe z. B. das U.S. Patent Nr. 5,055,535. Bei der Ethylen-Polymerisation werden Elektronendonatoren verwendet, um die Molekulargewichtsverteilung (MWD) des Polymers und die Aktivität des Katalysators im Polymerisationsmedium zu steuern. Beispielhafte Patente, welche die Verwendung von inneren Elektronendonatoren bei der Herstellung von Polyethylen beschreiben, sind die US-Patente Nr. 3,917,575; 4,187,385; 4,256,866; 4,293,673; 4,296,223; Reissue 33,683; 4,302,565; 4,302,566; und 5,470,812. Beispielhafte Patente, welche die Verwendung von äußeren Elektronendonatoren bei der Herstellung von Polyethylen beschreiben, sind die U.S. Patente Nr. 4,234,710; 4,287,328; 5,055,535 und 5,192,729.

[0009] Das U.S. Patent Nr. 5,399,638 offenbart die Verwendung eines Morphologie-Schutzmittels, das erhalten wird, indem man Alkylaluminium mit einem Elektronendonator während eines Vorpolymerisationsschrittes umsetzt, um die Morphologie des Trägers und die katalytische Komponente auf dem vorpolymerisierten Träger aufrechtzuerhalten. Die Verwendung von Alkylaluminium-Elektronendonator-Komplexen, um die Wirksamkeit des Comonomers bei der Verringerung der Dichte des Copolymers im Fall einer Copolymerisation zu erhöhen, ist ebenfalls offenbart.

[0010] Das U.S. Patent Nr. 5,055,535 offenbart die Verwendung eines äußeren Monoether-Elektronendonors, wie Tetrahydrofuran (THF), um die Molekulargewichtsverteilung zu steuern.

[0011] Die U.S. Patente Nr. 5,244,987 und 5,410,002 offenbaren die Verwendung von äußeren Elektronendonatoren, um die Reaktivität von Katalysatorteilchen in dem Polymerisationsreaktor zu steuern.

[0012] Das U.S. Patent Nr. 4,652,540 offenbart die Verwendung von Carbonylsulfid, um die schädliche Auswirkung auf die Polymerisationsaktivität zu verringern, welche ein Ergebnis von Vergiftungsverunreinigungen ist, die in den Olefin-Einspeisungsströmen enthalten sind.

[0013] Die Verwendung von inneren Elektronendonatoren mit Metallocen-Katalysatoren ist im U.S. Patent Nr. 5,106,804 offenbart. Die Verwendung von äußeren Elektronendonatoren mit Metallocen-Katalysatoren, um das Molekulargewicht zu steuern, ist im U.S. Patent Nr. 5,883,203 offenbart.

[0014] Erläuternde Beispiele für Elektronendonatoren umfassen Carbonsäuren, Carbonsäureester, Alkohole, Ether, Ketone, Amine, Amide, Nitrile, Aldehyde, Thioether, Thioester, Kohlensäureester, Organosilicium-Verbindungen, die mindestens ein Sauerstoff-Atom enthalten, und Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimonverbindungen, die durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom an eine organische Gruppe gebunden sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0015] Die Anmelder haben unerwartet gefunden, daß der Zusatz von mindestens einer Verbindung, die mindestens ein Element aus der Gruppe 15 und/oder Gruppe 16 des Periodensystems der Elemente umfaßt und

hierin als Modifikationsmittel bezeichnet wird, in einem Verfahren zur Herstellung von Ethylen/Olefin-Copolymeren mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte das Schmelztemperatur-Maximum (T_m) des Ethylen/Olefin-Copolymers verringert. Die Schmelztemperatur-Maximum- (T_m -) Werte hierin wurden durch Differentialscanning-Kalorimetrie gemäß ASTM D 3418-97 erhalten.

[0016] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Modifikationsmittels in einem Verfahren zur Polymerisation von Ethylen und mindestens einem oder mehreren Olefin(en), um ein Ethylen/Olefin-Copolymer zu erzeugen, das bei einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte ein verringertes Schmelztemperatur-Maximum (T_m) aufweist, welche umfaßt, daß man in einem Polymerisationsmedium Ethylen und mindestens ein oder mehrere anderes) Olefin(e), einen Olefinpolymerisations-Katalysator und mindestens ein besagtes Modifikationsmittel in Kontakt bringt, welches mindestens ein Element, das aus der Gruppe 15 und Gruppe 16 des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist, in einer Menge umfaßt, die ausreicht, um das Schmelztemperatur-Maximum (T_m) des Ethylen/Olefin-Copolymers auf ein Niveau zu verringern, das niedriger ist als dasjenige, welches das Ergebnis in dem gleichen Polymerisations-Verfahren in Abwesenheit des Modifikationsmittels wäre.

[0017] Weitere Ausführungsformen der Erfindung sind in den beigefügten Ansprüchen angegeben.

[0018] Alle Erwähnung hierin der Elemente der Gruppen des Periodensystems werden mit Bezug auf das Periodensystem der Elemente gemacht, wie es in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985, veröffentlicht ist. In dieser Schreibweise werden die Gruppen mit 1 bis 18 nummeriert.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0019] Gegebenenfalls kann ein halogenierter Kohlenwasserstoff dem Polymerisationsmedium zugesetzt werden. Jeder halogenierte Kohlenwasserstoff kann im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Falls gewünscht, kann mehr als ein halogenierter Kohlenwasserstoff verwendet werden. Typisch für solche halogenierten Kohlenwasserstoffe sind Monohalogen- und Polyhalogen-substituierte gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt für die Verwendung im Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorfluormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, Fluordichlormethan, Chlortrifluormethan, Fluortrichlormethan und 1,2-Dichlorethan. Am meisten bevorzugt zur Verwendung im Verfahren der Erfindung ist Chloroform.

[0020] Das Modifikationsmittel und der fakultative halogenierte Kohlenwasserstoff können dem Polymerisationsmedium auf jede Weise zugesetzt werden. Das Modifikationsmittel und der halogenierte Kohlenwasserstoff können auf jede in der Technik bekannte Weise dem Olefinpolymerisations-Katalysator vor Zugabe zum Polymerisationsmedium oder dem Polymerisationsmedium getrennt vom Katalysator zugesetzt werden. Beispielsweise kann das Modifikationsmittel gegebenenfalls mit dem halogenierten Kohlenwasserstoff vor Zugabe zum Polymerisationsmedium vorgemischt werden.

[0021] Wenn ein Gasphasen-Fließbettverfahren für die Copolymerisation von Ethylen verwendet wird, kann es vorteilhaft sein, das Modifikationsmittel vor den Wärmeabfuhrungsmitteln, z. B. dem Wärmeaustauscher, zuzusetzen, um die Fouling-Geschwindigkeit des Wärmeabfuhrmittels zusätzlich zur Verringerung des Schmelztemperatur-Maximums des Polymerprodukts zu verlangsamen.

[0022] Bei dem hierin verwendeten Modifikationsmittel zur Verringerung des Schmelztemperatur-Maximums (T_m) des Ethylen/Olefin-Copolymers kann es sich um irgendeine Verbindung handeln, die mindestens ein Element umfaßt, das aus der Gruppe 15 und/oder Gruppe 16 des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist. Erläuternde Beispiele für Modifikationsmittel umfassen Carbonsäureester, Anhydride, Säurehalogenide, Ether, Thioether, Aldehyde, Ketone, Imine, Amine, Amide, Nitrile, Isonitrile, Cyanate, Isocyanate, Thiocyanate, Isothiocyanate, Thioester, Dithioester, Kohlensäureester, Hydrocarbylcarbamate, Hydrocarbylthiocarbamate, Hydrocarbyldithiocarbamate, Urethane, Sulfoxide, Sulfone, Sulfonamide, Organosilicium-Verbindungen, die mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, und Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimonverbindungen, die durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom an eine organische Gruppe gebunden sind. Ebenfalls erläuternd sind Verbindungen wie O_2 , CO, CO_2 , COS, NO, N_2O , NO_2 und dergleichen.

[0023] Beispiele für Ether, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind alle Verbindungen, die mindestens ein C-O-C-Etherverknüpfung enthalten. Eingeschlossen in die Etherverbindungen sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff

handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispielhafte Ether sind Dialkylether, Diarylether, Dialkarylether, Diaralkylether, Alkylarylether, Alkylalkarylether, Alkylaralkylether, Arylalkarylether, Arylaralkylether und Alkarylalrkylether. Eingeschlossen in die Ether sind Verbindungen wie Dimethylether; Diethylether; Dipropylether; Diisopropylether; Dibutylether; Diisoamylether; Di-tert-butylether; Diphenylether; Dibenzylether; Divinylether; Butylmethylether; Butylethylether; sek-Butylmethylether; tert-Butylmethylether; Cyclopentylmethylether; Cyclohexylethylether; tert-Amylmethylether; sek-Butylethylether; Chlormethylmethylether; Trimethylsilylmethylmethylether; Bis(trimethylsilylmethyl)ether; Bis(2,2,2-trifluorethyl)ether; Methylphenylether; Ethylenoxid; Propylenoxid; 1,2-Epoxybutan; Cyclopentenoxid; Epichlorhydrin; Furan; 2,3-Dihydrofuran; 2,5-Dihydrofuran; Tetrahydrofuran; 2-Methyltetrahydrofuran; 2,5-Dimethyltetrahydrofuran; 2-Methylfuran; 2,5-Dimethylfuran; Tetrahydropyran; 1,2-Epoxybut-3-en; Styroloxid; 2-Ethylfuran; Oxazol; 1,3,4-Oxadiazol; 3,4-Dichlor-1,2-epoxybutan; 3,4-Dibrom-1,2-epoxybutan; Dimethoxymethan; 1,1-Dimethoxyethan; 1,1,1-Trimethoxymethan; 1,1,1-Trimethoxyethan; 1,1,2-Trimethoxyethan; 1,1-Dimethoxypropan; 1,2-Dimethoxypropan; 2,2-Dimethoxypropan; 1,3-Dimethoxypropan; 1,1,3-Trimethoxypropan; 1,4-Dimethoxybutan; 1,2-Dimethoxybenzol; 1,3-Dimethoxybenzol; 1,4-Dimethoxybenzol; Ethylenglycoldimethylether; Di(ethylenglycol)dimethylether; Di(ethylenglycol)diethylether; Di(ethylenglycol)dibutylether; Di(ethylenglycol)-tert-butylmethylether; Tri(ethylenglycol)dimethylether; Tri(ethylenglycol)diethylether; Tetra(ethylenglycol)dimethylether; 2,2-Diethyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-ethyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methoxyfuran; 3-Methoxyfuran; 1,3-Dioxolan; 2-Methyl-1,3-dioxolan; 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan; 2-Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan; 2,2-Tetramethylen-1,3-dioxolan; 2,2-Pentamethylen-1,3-dioxolan; 1,3-Dioxan; 1,4-Dioxan; 4-Methyl-1,3-dioxan; 1,3,5-Trioxan und 3,4-Epoxytetrahydrofuran und dergleichen.

[0024] Als Etherverbindungen zur Verringerung des Schmelztemperatur-Maximums sind zur Verwendung hierin Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 1,3-Dimethoxypropan, 1,2-Dimethoxybutan, 1,3-Dimethoxybutan, 1,4-Dimethoxybutan und Tetrahydropyran bevorzugt.

[0025] Beispiele für Thioether, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind alle Verbindungen, die mindestens eine C-S-C-Thioetherverknüpfung enthalten. Eingeschlossen in die Thioether-Verbindungen sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispielhafte Thioether sind Dialkylthioether, Diarylthioether, Dialkarylthioether, Diaralkylthioether, Alkylarylthioether, Alkylalkarylthioether, Alkylaralkylthioether, Arylalkarylthioether, Arylaralkylthioether und Alkarylalrkylthioether. Eingeschlossen sind Verbindungen wie Dimethylsulfid; Diethylsulfid; Dipropylsulfid; Diisopropylsulfid; Dipentylsulfid; Dihexylsulfid; Dioctylsulfid; Diisoamylsulfid; Di-tert-butylsulfid; Diphenylsulfid; Dibenzylsulfid; Divinylsulfid; Diallylsulfid; Dipropargylsulfid; Dicyclopropylsulfid; Dicyclopentylsulfid; Dicyclohexylsulfid; Allylmethylsulfid; Allylethylsulfid; Allylcyclohexylsulfid; Allylphenylsulfid; Allylbenzylsulfid; Allyl-2-tolylsulfid; Allyl-3-tolylsulfid; Benzylmethylsulfid; Benzylethylsulfid; Benzylisoamylsulfid; Benzylchlormethylsulfid; Benzylcyclohexylsulfid; Benzylphenylsulfid; Benzyl-1-naphthylsulfid; Benzyl-2-naphthylsulfid; Butylmethylsulfid; Butylethylsulfid; sek-Butylmethylsulfid; tert-Butylmethylsulfid; Butylcyclopentylsulfid; Butyl-2-chlorethylsulfid; Cyclopentylmethylsulfid; Cyclohexylethylsulfid; Cyclohexylvinylsulfid; tert-Amylmethylsulfid; sek-Butylethylsulfid; tert-Butylethylsulfid; tert-Amylethylsulfid; Cyclododecylmethylsulfid; Bis(2-cyclopenten-1-yl)sulfid; 1-Methylthio-1,3-cyclohexadien; 1-Methylthio-1,4-cyclohexadien; Chlormethylmethylsulfid; Chlormethylethylsulfid; Bis(2-tolyl)sulfid; Trimethylsilylmethylmethylsulfid; Trimethylensulfid; Thiophen; 2,3-Dihydrothiophen; 2,5-Dihydrothiophen; Tetrahydrothiophen; 2-Methyltetrahydrothiophen; 2,5-Dimethyltetrahydrothiophen; 4,5-Dihydro-2-methylthiophen; 2-Methylthiophen; 2,5-Dimethylthiophen; 3-Bromthiophen; 2,3-Benzothiophen; 2-Methylbenzothiophen; Dibenzothiophen; Isobenzothiophen; 1,1-Bis(methylthio)ethan; 1,1,1-Tris(methylthio)ethan; 1,1,2-Tris(methylthio)ethan; 1,1-Bis(methylthio)propan; 1,2-Bis(methylthio)propan; 2,2-Bis(methylthio)propan; 1,3-Bis(methylthio)propan; 1,1,3-Tris(methylthio)propan; 1,4-Bis(methylthio)butan; 1,2-Bis(methylthio)benzol; 1,3-Bis(methylthio)benzol; 1,4-Bis(methylthio)benzol; Ethylenglycoldimethylsulfid; Ethylenglycoldiethylsulfid; Ethylenglycoldivinylsulfid; Ethylenglycoldiphenylsulfid; Ethylenglycol-tert-butylmethylsulfid; Ethylenglycol-tert-butylethylsulfid; 2,5-Bis(methylthio)thiophen; 2-Methylthiothiophen; 3-Methylthiothiophen; 2-Methylthiotetrahydropyran; 3-Methylthiotetrahydropyran; 1,3-Dithiolan; 2-Methyl-1,3-dithiolan; 2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan; 2-Ethyl-2-methyl-1,3-dithiolan; 2,2-Tetramethylen-1,3-dithiolan; 2,2-Pentamethylen-1,3-dithiolan; 2-Vinyl-1,3-dithiolan; 2-Chlormethyl-1,3-dithiolan; 2-Methylthio-1,3-dithiolan; 1,3-Dithian; 1,4-Dithian; 4-Methyl-1,3-dithian; 1,3,5-Trithian; 2-(2-Ethylhexyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Isopropyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-sek-Butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-tert-Butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Cyclohexyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Phenyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Cumyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(2-Phenylethyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(2-Cyclohexylethyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(p-Chlorphenyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(p-Fluorphenyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(Diphenylmethyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Dicyclohexyl-1,3-bis(me-

thylthio)propan; 2,2-Diethyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Dipropyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Diisopropyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Dibutyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Diisobutyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-ethyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-propyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-benzyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-methylcyclohexyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Isopropyl-2-isopentyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Bis(2-cyclohexylmethyl)-1,3-bis(methylthio)propan und dergleichen.

[0026] Jedes Amin kann hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern. Eingeschlossen sind Aminverbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispielhafte Amine sind primäre, sekundäre und tertiäre Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkyl-substituierte Amine. Beispiele für Amine sind Ammoniak; Methylamin; Ethylamin; Propylamin; Isopropylamin; Butylamin; Isobutylamin; Amylamin; Isoamylamin; Octylamin; Cyclohexylamin; Anilin; Dimethylamin; Diethylamin; Dipropylamin; Diisopropylamin; Dibutylamin; Diisobutylamin; Diamylamin; Diisoamylamin; Dioctylamin; Dicyclohexylamin; Trimethylamin; Triethylamin; Tripropylamin; Triisopropylamin; Tributylamin; Triisobutylamin; Triamylamin; Triisoamylamin; Trioctylamin; Tricyclohexylamin; N-Methylanilin; N-Ethylanilin; N-Propylanilin; N-Isopropylanilin; N-Butylanilin; N-Isobutylanilin; N-Amylanilin; N-Isoamylanilin; N-Octylanilin; N-Cyclohexylanilin; N,N-Dimethylanilin; N,N-Diethylanilin; N,N-Dipropylanilin; N,N-Diisopropylanilin; N,N-Dibutylanilin; N,N-Diisobutylanilin; N,N-Diamylanilin; N,N-Diisoamylanilin; N,N-Dioctylanilin; N,N-Dicyclohexylanilin; Azetidin; 1-Methylazetidin; 1-Ethylazetidin; 1-Propylazetidin; 1-Isopropylazetidin; 1-Butylazetidin; 1-Isobutylazetidin; 1-Amylazetidin; 1-Isoamylazetidin; Pyrrolidin; N-Methylimidazol; 1-Methylpyrrolidin; 1-Ethylpyrrolidin; 1-Propylpyrrolidin; 1-Isopropylpyrrolidin; 1-Butylpyrrolidin; 1-Isobutylpyrrolidin; 1-Amylpyrrolidin; 1-Isoamylpyrrolidin; 1-Octylpyrrolidin; 1-Cyclohexylpyrrolidin; 1-Phenylpyrrolidin; Piperidin; 1-Methylpiperidin; 1-Ethylpiperidin; 1-Propylpiperidin; 1-Isopropylpiperidin; 1-Butylpiperidin; 1-Isobutylpiperidin; 1-Amylpiperidin; 1-Isoamylpiperidin; 1-Octylpiperidin; 1-Cyclohexylpiperidin; 1-Phenylpiperidin; Piperazin; 1-Methylpiperazin; 1-Ethylpiperazin; 1-Propylpiperazin; 1-Isopropylpiperazin; 1-Butylpiperazin; 1-Isobutylpiperazin; 1-Amylpiperazin; 1-Isoamylpiperazin; 1-Octylpiperazin; 1-Cyclohexylpiperazin; 1-Phenylpiperazin; 1,4-Dimethylpiperazin; 1,4-Diethylpiperazin; 1,4-Dipropylpiperazin; 1,4-Diisopropylpiperazin; 1,4-Dibutylpiperazin; 1,4-Diisobutylpiperazin; 1,4-Diamylpiperazin; 1,4-Diisoamylpiperazin; 1,4-Dioctylpiperazin; 1,4-Dicyclohexylpiperazin; 1,4-Diphenylpiperazin; Pyridin; 2-Methylpyridin; 4-Methylpyridin; Hexamethylsilazan, Morpholin, N-Methylmorpholin und dergleichen. Bevorzugt zur Verwendung hierin sind Pyridin, 4-Methylpyridin, N-Methylmorpholin und N-Methylimidazol.

[0027] Beispiele für Carbonsäureester, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind alle Carbonsäureester-Verbindungen, die mindestens eine C(=O)-C-Esterverknüpfung enthalten. Beispielhafte Carbonsäureester sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Esterverknüpfung enthalten. Eingeschlossen in die Carbonsäureester sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Weitere Beispiele sind Carbonsäureester wie Methylformiat; Methylacetat; Ethylacetat; Vinylacetat; Propylacetat; Butylacetat; Isopropylacetat; Isobutylacetat; Octylacetat; Cyclohexylacetat; Ethylpropionat; Ethylvalerat; Methylchloracetat; Ethyldichloracetat; Methylmethacrylat; Ethylcrotonat; Ethylpivalat; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Propylbenzoat; Butylbenzoat; Isobutylbenzoat; Isopropylbenzoat; Octylbenzoat; Cyclohexylbenzoat; Phenylbenzoat; Benzylbenzoat; Methyl-2-methylbenzoat; Ethyl-2-methylbenzoat; Propyl-2-methylbenzoat; Isopropyl-2-methylbenzoat; Butyl-2-methylbenzoat; Isobutyl-2-methylbenzoat; Octyl-2-methylbenzoat; Cyclohexyl-2-methylbenzoat; Phenyl-2-methylbenzoat; Benzyl-2-methylbenzoat; Methyl-3-methylbenzoat; Ethyl-3-methylbenzoat; Propyl-3-methylbenzoat; Isopropyl-3-methylbenzoat; Butyl-3-methylbenzoat; Isobutyl-3-methylbenzoat; Octyl-3-methylbenzoat; Cyclohexyl-3-methylbenzoat; Phenyl-3-methylbenzoat; Benzyl-3-methylbenzoat; Methyl-4-methylbenzoat; Ethyl-4-methylbenzoat; Propyl-4-methylbenzoat; Isopropyl-4-methylbenzoat; Butyl-4-methylbenzoat; Isobutyl-4-methylbenzoat; Octyl-4-methylbenzoat; Cyclohexyl-4-methylbenzoat; Phenyl-4-methylbenzoat; Benzyl-4-methylbenzoat; Methyl-o-chlorbenzoat; Ethyl-o-chlorbenzoat; Propyl-o-chlorbenzoat; Isopropyl-o-chlorbenzoat; Butyl-o-chlorbenzoat; Isobutyl-o-chlorbenzoat; Amyl-o-chlorbenzoat; Isoamyl-o-chlorbenzoat; Octyl-o-chlorbenzoat; Cyclohexyl-o-chlorbenzoat; Phenyl-o-chlorbenzoat; Benzyl-o-chlorbenzoat; Methyl-m-chlorbenzoat; Ethyl-m-chlorbenzoat; Propyl-m-chlorbenzoat; Isopropyl-m-chlorbenzoat; Butyl-m-chlorbenzoat; Isobutyl-m-chlorbenzoat; Amyl-m-chlorbenzoat; Isoamyl-m-chlorbenzoat; Octyl-m-chlorbenzoat; Cyclohexyl-m-chlorbenzoat; Phenyl-m-chlorbenzoat; Benzyl-m-chlorbenzoat; Methyl-p-chlorbenzoat; Ethyl-p-chlorbenzoat; Propyl-p-chlorbenzoat; Isopropyl-p-chlorbenzoat; Butyl-p-chlorbenzoat; Isobutyl-p-chlorbenzoat; Amyl-p-chlorbenzoat; Isoamyl-p-chlorbenzoat; Octyl-p-chlorbenzoat; Cyclohexyl-p-chlorbenzoat; Phenyl-p-chlorbenzoat; Benzyl-p-chlorbenzoat; Dimethylmaleat; Dimethylphthalat; Diethylphthalat; Dipropylphthalat; Dibutylphthalat; Diisobutylphthalat; Methylethylphthalat; Methylpropylphthalat; Methylbutylphthalat; Methylisobutylphthalat; Ethylpropylphthalat; Ethylbutylphthalat; Ethylisobutylphthalat;

Propylbutylphthalat; Propylisobutylphthalat; Dimethylterephthalat; Diethylterephthalat; Dipropylterephthalat; Dibutylterephthalat; Diisopropylterephthalat; Methylethylterephthalat; Methylpropylterephthalat; Methylbutylterephthalat; Methylisobutylterephthalat; Ethylpropylterephthalat; Ethylbutylterephthalat; Ethylisobutylterephthalat; Propylbutylterephthalat; Propylisobutylterephthalat; Dimethylisophthalat; Diethylisophthalat; Dipropylisophthalat; Dibutylisophthalat; Diisobutylisophthalat; Methylethylisophthalat; Methylpropylisophthalat; Methylbutylisophthalat; Methylisobutylisophthalat; Ethylpropylisophthalat; Ethylbutylisophthalat; Ethylisobutylisophthalat; Propylbutylisophthalat; Propylisobutylisophthalat; Celluloseacetat; Cellulosebutyrat; gemischte Ester von Cellulose und dergleichen.

[0028] Beispiele für Thioester, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine $C(=O)-S-C$ -Thioesterverknüpfung enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Thioesterverknüpfung enthalten. Eingeschlossen in die Thioester sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispielhafte Thioester sind Methylthiolacetat; Ethylthiolacetat; Propylthiolacetat; Isopropylthiolacetat; Butylthiolacetat; Isobutylthiolacetat; Amylthiolacetat; Isoamylthiolacetat; Octylthiolacetat; Cyclohexylthiolacetat; Phenylthiolacetat; 2-Chlorethylthiolacetat; 3-Chlorpropylthiolacetat; Methylthiobenzoat; Ethylthiobenzoat; Propylthiobenzoat; Isopropylthiobenzoat; Butylthiobenzoat; Isobutylthiobenzoat; Amylthiobenzoat; Isoamylthiobenzoat; Octylthiobenzoat; Cyclohexylthiobenzoat; Phenylthiobenzoat; 2-Chlorethylthiobenzoat; 3-Chlorpropylthiobenzoat und dergleichen.

[0029] Beispiele für Amide, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens $C(=O)-N$ -Amidverknüpfung enthalten. Beispiel sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die ein Amidverknüpfung enthalten. Eingeschlossen in die Amide sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiel für Amide sind Formamid; Acetamid; Propionamid; Isobutyramid; Trimethylacetamid; Hexanamid; Octadecanamid; Cyclohexancarboxamid; 1-Adamantancarboxamid; Acrylamid; Metharylamid; 2-Fluoracetamid; 2-Chloracetamid; 2-Bromacetamid; 2,2-Dichloracetamid; 2,2,2-Trifluoracetamid; 2,2,2-Trichloracetamid; 2-Chlorpropionamid; Benzamid; N-Methylformamid; N-Ethylformamid; N-Propylformamid; N-Butylformamid; N-Isobutylformamid; N-Amylformamid; N-Cyclohexylformamid; Formanilid; N-Methylacetamid; N-Ethylacetamid; N-Propylacetamid; N-Butylacetamid; N-Isobutylacetamid; N-Amylacetamid; N-Cyclohexylacetamid; Acetanilid; N-Methylpropionamid; N-Ethylpropionamid; N-Propylpropionamid; N-Butylpropionamid; N-Isobutylpropionamid; N-Amylpropionamid; N-Cyclohexylpropionamid; N-Phenylpropionamid; N-Methylisobutyramid; N-Methyltrimethylacetamid; N-Methylhexanamid; N-Methyloctadecanamid; N-Methylacrylamid; N-Methylmethacrylamid; N-Methyl-2-fluoracetamid; N-Methyl-2-chloracetamid; N-Methyl-2-bromacetamid; N-Methyl-2,2-dichloracetamid; N-Methyl-2,2,2-trifluoracetamid; N-Methyl-2,2,2-trichloracetamid; N-Methyl-2-chlorpropionamid; N,N-Dimethylformamid; N,N-Diethylformamid; N,N-Diisopropylformamid; N,N-Dibutylformamid; N-Methylformanilid; N,N-Dimethylacetamid; N,N-Diethylacetamid; N,N-Diisopropylacetamid; N,N-Dibutylacetamid; N-Methylacetanilid; N,N-Dimethylpropionamid; N,N-Diethylpropionamid; N,N-Diisopropylpropionamid; N,N-Dibutylpropionamid; N,N-Dimethylisobutyramid; N,N-Dimethyltrimethylacetamid; N,N-Dimethylhexanamid; N,N-Dimethyloctadecanamid; N,N-Dimethylacrylamid; N,N-Dimethylmethacrylamid; N,N-Dimethyl-2-fluoracetamid; N,N-Dimethyl-2-chloracetamid; N,N-Dimethyl-2-bromacetamid; N,N-Dimethyl-2,2-dichloracetamid; N,N-Dimethyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diethyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diisopropyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Dibutyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Dimethyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Diethyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Diisopropyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Dibutyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Dimethyl-2-chlorpropionamid; 1-Acetylazetidin; 1-Acetylpyrrolidin; 1-Acetylpiperidin; 1-Acetylpiperazin; 1,4-Diacetylpiperazin und dergleichen. Bevorzugt zur Verwendung hierin sind N,N-Formamid; N,N-Dimethylacetamid und N,N-Diisopropylformamid.

[0030] Beispiele für Anhydride, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine $C(=O)-O-C(=O)$ -Anhydridverknüpfung enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Anhydridverknüpfung enthalten. Eingeschlossen in die Anhydride sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Anhydride sind Acetanhydrid; Propionsäureanhydrid; Buttersäureanhydrid; Isobuttersäureanhydrid; Valeriansäureanhydrid; Trimethylelessigsäureanhydrid; Hexansäureanhydrid; Heptansäureanhydrid; Decansäureanhydrid; Laurinsäureanhydrid; Myristinsäureanhydrid; Palmitinsäureanhydrid; Stearinsäureanhydrid; Docosansäureanhydrid; Crotonsäureanhydrid; Methacrylsäureanhydrid; Ölsäureanhydrid; Linolsäureanhydrid; Chloressigsäureanhydrid; Iodessigsäureanhydrid; Dichlores-

sigsäureanhydrid; Trifluoressigsäureanhydrid; Chlordifluoressigsäureanhydrid; Trichloressigsäureanhydrid; Pentafluorpropionsäureanhydrid; Heptafluorbuttersäureanhydrid; Bernsteinsäureanhydrid; Methylbernsteinsäureanhydrid; 2,2-Dimethylbernsteinsäureanhydrid; Itaconsäureanhydrid; Maleinsäureanhydrid; Glutarsäureanhydrid; Diglycolsäureanhydrid; Benzoessäureanhydrid; Phenylbernsteinsäureanhydrid; Phenylmaleinsäureanhydrid; Homophthalsäureanhydrid; Isatosäureanhydrid; Phthalsäureanhydrid; Tetrafluorphthalsäureanhydrid; Tetrabromphthalsäureanhydrid; gemischte Anhydride und dergleichen.

[0031] Beispiele für Säurehalogenide, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine $-C(=O)-X$ -Säurehalogenidgruppe enthalten, worin X Halogen ist. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die ein Säurehalogenidgruppe enthalten. Eingeschlossen in die Säurehalogenide sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Säurehalogenide sind Acetylchlorid; Acetylbromid; Chloracetylchlorid; Dichloracetylchlorid; Trichloracetylchlorid; Trifluoracetylchlorid; Tribromacetylchlorid; Propionylchlorid; Propionylbromid; Butyrylchlorid; Isobutyrylchlorid; Trimethylacetylchlorid; 3-Cyclopentylpropionylchlorid; 2-Chlorpropionylchlorid; 3-Chlorpropionylchlorid; tert-Butylacetylchlorid; Isovalerylchlorid; Hexanoylchlorid; Heptanoylchlorid; Decanoylchlorid; Lauroylchlorid; Myristoylchlorid; Palmitoylchlorid; Stearoylchlorid; Oleoylchlorid; Cyclopentancarbonylchlorid; Oxalylchlorid; Malonyldichlorid; Succinylchlorid; Glutaryldichlorid; Adipoylchlorid; Pimeloylchlorid; Suberoylchlorid; Acelaoylchlorid; Sebacoylchlorid; Dodecandioyldichlorid; Methoxyacetylchlorid; Acetoxyacetylchlorid und dergleichen.

[0032] Beispiele für Aldehyde, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine $C-C(=O)-H$ -Aldehydgruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Aldehydgruppe enthalten. Eingeschlossen in die Aldehyde sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Aldehyde sind Formaldehyd; Acetaldehyd; Propionaldehyd; Isobutyraldehyd; Trimethylacetaldehyd; Butyraldehyd; 2-Methylbutyraldehyd; Valeraldehyd; Isovaleraldehyd; Hexanal; 2-Ethylhexanal; Heptaldehyd; Decylaldehyd; Crotonaldehyd; Acrolein; Methacrolein; 2-Ethylacrolein; Chloracetaldehyd; Iodacetaldehyd; Dichloracetaldehyd; Trifluoracetaldehyd; Chlordifluoracetaldehyd; Trichloracetaldehyd; Pentafluorpropionaldehyd; Heptafluorbutyraldehyd; Phenylacetaldehyd; Benzaldehyd; o-Tolualdehyd; m-Tolualdehyd; p-Tolualdehyd; trans-Cinnamaldehyd; trans-2-Nitrocinnamaldehyd; 2-Brombenzaldehyd; 2-Chlorbenzaldehyd; 3-Chlorbenzaldehyd; 4-Chlorbenzaldehyd und dergleichen.

[0033] Beispiele für Ketone, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine $C-C(=O)-C$ -Ketonverknüpfung enthalten. Beispiele sind gesättigte und ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Ketonverknüpfung enthalten. Eingeschlossen in die Ketone sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Ketone sind Aceton; 2-Butanon; 3-Methyl-2-butanon; Pinacolon; 2-Pentanon; 3-Pentanon; 3-Methyl-2-pentanon; 4-Methyl-2-pentanon; 2-Methyl-3-pentanon; 4,4-Dimethyl-2-pentanon; 2,4-Dimethyl-3-pentanon; 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanon; 2-Hexanon; 3-Hexanon; 5-Methyl-2-hexanon; 2-Methyl-3-hexanon; 2-Heptanon; 3-Heptanon; 4-Heptanon; 2-Methyl-3-heptanon; 5-Methyl-3-heptanon; 2,6-Dimethyl-4-heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 4-Octanon; Acetophenon; Benzophenon; Mesityloxid; Hexafluoraceton; Perfluor-2-butanon; 1,1,1-Trichloraceton und dergleichen.

[0034] Beispiele für Nitrile, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine $C\equiv N$ -Nitrilgruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Nitrilgruppe enthalten. Eingeschlossen in die Nitrile sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Nitrile sind Acetonitril; Propionitril; Isopropionitril; Butyronitril; Isobutyronitril; Valeronitril; Isovaleronitril; Trimethylacetonitril; Hexannitril; Heptannitril; Heptylcyanid; Octylcyanid; Undecannitril; Malononitril; Succinonitril; Glutaronitril; Adiponitril; Sebaconitril; Allylcyanid; Acrylnitril; Crotononitril; Methacrylnitril; Fumaronitril; Tetracyanoethylen; Cyclopentancarbonitril; Cyclohexancarbonitril; Dichloracetonitril; Fluoracetonitril; Trichloracetonitril; Benzonitril; Benzylcyanid; 2-Methylbenzylcyanid; 2-Chlorbenzonitril; 3-Chlorbenzonitril; 4-Chlorbenzonitril; o-Tolunitril; m-Tolunitril; p-Tolunitril und dergleichen. Bevorzugt zur Verwendung hierin sind Acetonitril; Isopropionitril; Trimethylacetonitril und Benzonitril.

[0035] Beispiele für Isonitrile oder Isocyanide, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Ma-

ximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine C-N≡C-Isocyanidgruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte und ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Isocyanidgruppe enthalten. Eingeschlossen in die Isocyanide sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Isocyanide sind Methylisocyanid, Ethylisocyanid; Propylisocyanid; Isopropylisocyanid; n-Butylisocyanid; t-Butylisocyanid; s-Butylisocyanid; Pentylisocyanid; Hexylisocyanid; Heptylisocyanid; Octylisocyanid; Nonylisocyanid; Decylisocyanid; Undecanisocyanid; Benzylisocyanid; 2-Methylbenzylisocyanid; 2-Chlorbenzylisocyanid; 3-Chlorbenzylisocyanid; 4-Chlorbenzylisocyanid; o-Tolylisocyanid; m-Tolylisocyanid; p-Tolylisocyanid; Phenylisocyaniddichlorid; 1,4-Phenylendiisocyanid und dergleichen.

[0036] Beispiele für Thiocyanate, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine C-SCN-Thiocyanatgruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Thiocyanatgruppe enthalten. Eingeschlossen in die Thiocyanate sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Thiocyanate sind Methylthiocyanat; Ethylthiocyanat; Propylthiocyanat; Isopropylthiocyanat; n-Butylthiocyanat; t-Butylthiocyanat; s-Butylthiocyanat; Pentylthiocyanat; Hexylthiocyanat; Heptylthiocyanat; Octylthiocyanat; Nonylthiocyanat; Decylthiocyanat; Undecanthiocyanat; Benzylthiocyanat; Phenylthiocyanat; 4'-Bromphenacylthiocyanat; 2-Methylbenzylthiocyanat; 2-Chlorbenzothiocyanat; 3-Chlorbenzothiocyanat; 4-Chlorbenzothiocyanat; o-Tolylthiocyanat; m-Tolylthiocyanat; p-Tolylthiocyanat und dergleichen.

[0037] Beispiele für Isothiocyanate, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine C-NCS-Isothiocyanatgruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Isothiocyanatgruppe enthalten. Eingeschlossen in die Isothiocyanate sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Isothiocyanate sind Methylisothiocyanat, Ethylisothiocyanat; Propylisothiocyanat; Isopropylisothiocyanat; n-Butylisothiocyanat; t-Butylisothiocyanat; s-Butylisothiocyanat; Pentylisothiocyanat; Hexylisothiocyanat; Heptylisothiocyanat; Octylisothiocyanat; Nonylisothiocyanat; Decylisothiocyanat; Undecanisothiocyanat; Phenylisothiocyanat; Benzylisothiocyanat; Phenethylisothiocyanat; o-Tolylisothiocyanat; 2-Fluorphenylisothiocyanat; 3-Fluorphenylisothiocyanat; 4-Fluorphenylisothiocyanat; 2-Nitrophenylisothiocyanat; 3-Nitrophenylisothiocyanat; 4-Nitrophenylisothiocyanat; 2-Chlorphenylisothiocyanat; 2-Bromphenylisothiocyanat; 3-Chlorphenylisothiocyanat; 3-Bromphenylisothiocyanat; 4-Chlorphenylisothiocyanat; 2,4-Dichlorphenylisothiocyanat; R-(+)-alpha-Methylbenzylisothiocyanat; S-(-)-alpha-Methylbenzylisothiocyanat; 3-Isoprenyl-alpha,alpha-dimethylbenzylisothiocyanat; trans-2-Phenylcyclopropylisothiocyanat; 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol, 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol; 2-Ethylphenylisothiocyanat; Benzoylisothiocyanat; 1-Naphthylisothiocyanat; Benzoylisothiocyanat; 4-Bromphenylisothiocyanat; 2-Methoxyphenylisothiocyanat; m-Tolylisothiocyanat; alpha,alpha,alpha-Trifluor-m-tolylisothiocyanat; 3-Fluorphenylisothiocyanat; 3-Chlorphenylisothiocyanat; 3-Bromphenylisothiocyanat; 1,4-Phenylendiisothiocyanat; 1-Isothiocyanato-4-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol; 1-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-4-isothiocyanatobenzol; 1-Isothiocyanato-4-(trans-4-octylcyclohexyl)benzol; 2-Methylbenzylisothiocyanat; 2-Chlorbenzoylisothiocyanat; 3-Chlorbenzoylisothiocyanat; 4-Chlorbenzoylisothiocyanat; m-Tolylisothiocyanat; p-Tolylisothiocyanat und dergleichen.

[0038] Beispiele für Sulfoxide, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine C-S(=O)-C-Sulfoxogruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Sulfoxogruppe enthalten. Eingeschlossen in die Sulfoxide sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Sulfoxide sind Methylsulfoxid; Ethylsulfoxid; Propylsulfoxid; Butylsulfoxid; Pentylsulfoxid; Hexylsulfoxid; Heptylsulfoxid; Octylsulfoxid; Nonylsulfoxid; Decylsulfoxid; Phenylsulfoxid; p-Tolylsulfoxid; m-Tolylsulfoxid; o-Tolylsulfoxid; Methylphenylsulfoxid; (R)-(+)-Methyl-p-tolylsulfoxid, (S)-(-)-Methylphenylsulfoxid; Phenylvinylsulfoxid; 4-Chlorphenylsulfoxid; Methyl(phenylsulfinyl)acetat; Benzylsulfoxid; Tetramethylensulfoxid; Methylmethylsulfinylmethylsulfid; d,l-Methioninsulfoxid; d,l-Methioninsulfoximin und dergleichen.

[0039] Beispiele für Sulfone, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind Verbindungen, die mindestens eine C-S(=O)₂-C-Sulfongruppe enthalten. Beispiele sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Verbindungen, die eine Sulfongruppe enthalten.

Eingeschlossen in die Sulfone sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Sulfone sind Methylsulfon; Ethylsulfon; Propylsulfon; Butylsulfon; Methylvinylsulfon; Ethylvinylsulfon; Divinylsulfon; Phenylvinylsulfon; Allylphenylsulfon; cis-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen; 2-(Phenylsulfonyl)tetrahydropyran; Chlormethylphenylsulfon; Brommethylphenylsulfon; Phenyltribrommethylsulfon; 2-Chlorethylphenylsulfon; Methylthiomethylphenylsulfon; (Phenylsulfonyl)acetonitril; Chlormethyl-p-tolylsulfon; N,N-Bis(p-tolylsulfonylmethyl)ethylamin; Methylthiomethyl-p-tolylsulfon; 2-(Phenylsulfonyl)acetophenon; Methylphenylsulfonylacetat; 4-Fluorphenylmethylsulfon; 4-Chlorphenyl-2-chlor-1,1,2-trifluorethylsulfon, Tosylmethylisocyanid; Phenylsulfon; Benzylsulfon; Phenyl-trans-styrylsulfon; 1-Methyl-2-((phenylsulfonyl)methyl)benzol; 1-Brommethyl-2-((phenylsulfonyl)methyl)benzol; p-Tolylsulfon; Bis(phenylsulfonyl)methan; 4-Chlorphenylphenylsulfon; 4-Fluorphenylsulfon; 4-Chlorphenylsulfon; 4,4'-Sulfonylbis(methylbenzoat), 9-Oxo-9H-thioxanthen-3-carbonitril-10,10-dioxid; Tetramethylensulfon; 3-Methylsulfolan; 2,4-Dimethylsulfolan; trans-3,4-Dichlortetrahydrothiophen-1,1-dioxid; trans-3,4-Dibromtetrahydrothiophen-1,1-dioxid; 3,4-Epoxytetrahydrothiophen-1,1-dioxid; Butadiensulfon; 3-Ethyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid und dergleichen.

[0040] Beispiele für Phosphor-Verbindungen, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Phosphor-Verbindungen mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Phosphoratom enthalten. Eingeschlossen in die Phosphor-Verbindungen sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Phosphor-Verbindungen sind Trimethylphosphin; Triethylphosphin; Trimethylphosphit; Triethylphosphit; Hexamethylphosphortriamid; Hexamethylphosphoramid; Tripiperidinophosphinoxid; Triphenylphosphin; Tri-p-tolylphosphin; Tri-m-tolylphosphin; Tri-o-tolylphosphin; Methylphenylphosphin; Ethyldiphenylphosphin; Isopropyldiphenylphosphin; Allyldiphenylphosphin; Cyclohexyldiphenylphosphin; Benzoyldiphenylphosphin; Di-tert-butyldimethylphosphoramidit; Di-tert-butyldiethylphosphoramidit; Di-tert-butyldimethylphosphoramidit; Di-tert-butyldiethylphosphoramidit; Di-tert-butyldiisopropylphosphoramidit; Diallyldiisopropylphosphoramidit und dergleichen.

[0041] Beispiele für Organosilicium-Verbindungen, die hierin verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern, sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Organosilicium-Verbindungen mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoffatom enthalten. Eingeschlossen in die Organosilicium-Verbindungen sind Verbindungen, die Heteroatome enthalten, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff handelt, die aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für Organosilicium-Verbindungen sind Tetramethylorthosilicat; Tetraethylorthosilicat; Tetrapropylorthosilicat; Tetrabutylorthosilicat; Trichlormethoxysilan; Trichlorethoxysilan; Trichlorpropoxysilan; Trichlorisopropoxysilan; Trichlorbutoxysilan; Trichlorisobutoxysilan; Dichlordimethoxysilan; Dichlordiethoxysilan; Dichlordipropoxysilan; Dichlordiisopropoxysilan; Dichlordibutoxysilan; Dichlordiisobutoxysilan; Chlortrimethoxysilan; Chlortriethoxysilan; Chlortripopoxysilan; Chlortriisopropoxysilan; Chlortributoxysilan; Chlortriisobutoxysilan; Dimethylmethoxysilan; Diethylmethoxysilan; Dipropylmethoxysilan; Diisopropylmethoxysilan; Dibutylmethoxysilan; Diisobutylmethoxysilan; Dipentylmethoxysilan; Dicyclopentylmethoxysilan; Dihexylmethoxysilan; Dicyclohexylmethoxysilan; Diphenylmethoxysilan; Dimethylethoxysilan; Diethylethoxysilan; Dipropylethoxysilan; Diisopropylethoxysilan; Dibutylethoxysilan; Diisobutylethoxysilan; Dipentylethoxysilan; Dicyclopentylethoxysilan; Dihexylethoxysilan; Dicyclohexylethoxysilan; Diphenylethoxysilan; Trimethylmethoxysilan; Triethylmethoxysilan; Tripropylmethoxysilan; Triisopropylmethoxysilan; Tributylmethoxysilan; Triisobutylmethoxysilan; Tripentylmethoxysilan; Tricyclopentylmethoxysilan; Trihexylmethoxysilan; Tricyclohexylmethoxysilan; Triphenylmethoxysilan; Trimethylethoxysilan; Triethylethoxysilan; Tripropylethoxysilan; Triisopropylethoxysilan; Tributylethoxysilan; Triisobutylethoxysilan; Tripentylethoxysilan; Tricyclopentylethoxysilan; Trihexylethoxysilan; Tricyclohexylethoxysilan; Triphenylethoxysilan; Dimethyldimethoxysilan; Diethyldimethoxysilan; Dipropyldimethoxysilan; Diisopropyldimethoxysilan; Dibutyldimethoxysilan; Diisobutyldimethoxysilan; Dipentyldimethoxysilan; Dicyclopentyldimethoxysilan; Dihexyldimethoxysilan; Dicyclohexyldimethoxysilan; Diphenyldimethoxysilan; Dimethyldiethoxysilan; Diethyldiethoxysilan; Dipropyldiethoxysilan; Diisopropyldiethoxysilan; Dibutyldiethoxysilan; Diisobutyldiethoxysilan; Dipentyldiethoxysilan; Dicyclopentyldiethoxysilan; Dihexyldiethoxysilan; Dicyclohexyldiethoxysilan; Diphenyldiethoxysilan; Cyclopentylmethyl dimethoxysilan; Cyclopentylethyldimethoxysilan; Cyclopentylpropyldimethoxysilan; Cyclopentylmethyl diethoxysilan; Cyclopentylethyldiethoxysilan; Cyclopentylpropyldiethoxysilan; Cyclohexylmethyl dimethoxysilan; Cyclohexylethyldimethoxysilan; Cyclohexylpropyldimethoxysilan; Cyclohexylmethyl diethoxysilan; Cyclohexylethyldiethoxysilan; Cyclohexylpropyldiethoxysilan; Methyltrimethoxysilan; Ethyltrimethoxysilan; Vinyltrimethoxysilan; Propyltrimethoxysilan; Isopropyltrimethoxysilan; Butyltrimethoxysilan; Isobutyltrimethoxysilan; tert-Butyltrimethoxysilan; Phenyltrimethoxysilan; Norbornantrimethoxysilan; Methyltriethoxysilan; Ethyltriethoxysilan; Vinyltriethoxysilan; Propyltriethoxysilan; Isopropyltriethoxysilan; Butyltriethoxysilan; Isobutyltriethoxysilan; tert-Butyltriethoxysilan.

xysilan; Phenyltriethoxysilan; Norbornantriethoxysilan; 2,3-Dimethyl-2-(trimethoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(triethoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(dipropoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(triisopropoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(trimethoxysilyl)hexan; 2,3-Dimethyl-2-(triethoxysilyl)hexan; 2,3-Dimethyl-2-(tripropoxysilyl)hexan; 2,3-Dimethyl-2-(triisopropoxysilyl)hexan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; Hexamethyldisiloxan; 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan und dergleichen. Bevorzugt zur Verwendung hierin sind Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Tetramethylorthosilicat und Dicyclopentylldimethoxysilan.

[0042] Mischungen oder Kombinationen von zwei oder mehr der obigen Modifikationsmittel können ebenfalls hierin als das Modifikationsmittel verwendet werden, um das Schmelztemperatur-Maximum zu verringern.

[0043] In der vorliegenden Erfindung kann jeder Katalysator für die Polymerisation von Olefinen zur Erzeugung von Ethylen/Olefin-Copolymeren verwendet werden. Bevorzugt umfaßt der Olefinpolymerisations-Katalysator mindestens ein Metall aus den Gruppen 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 und 13 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert. Der Olefinpolymerisations-Katalysator kann neutral oder kationisch sein. Beispielhafte Metalle sind Titan, Zirkonium, Vanadium, Eisen, Chrom, Nickel und Aluminium. Beispiele für derartige Polymerisationskatalysatoren sind:

1. Irgendeine Verbindung, die ein Element der Gruppe 6 enthält. Bevorzugt sind Chrom-haltige Verbindungen. Beispiele sind Chromoxid-Katalysatoren, die Ethylen zu Polyethylenen hoher Dichte (HDPE) mit hohem Molekulargewicht und einer breiten Molekulargewichtsverteilung polymerisieren. Diese Katalysatoren basieren typisch auf Cr(6+) und sind auf einem Träger getragen. Weitere Beispiele sind Organochrom-Katalysatoren, wie Bis(triphenylsilyl)chromat, getragen auf Siliciumdioxid und aktiviert mit Organoaluminium-Verbindungen, und Bis(cyclopentadienyl)chrom, getragen auf Siliciumdioxid.
2. Ziegler-Natta-Katalysatoren, die typisch aus einer Übergangsmetall-Komponente und einem organometallischen Cokatalysator bestehen, welcher typisch eine Organoaluminium-Verbindung ist.
3. Ein Olefinpolymerisations-Katalysator, der Olefine polymerisiert, um Copolymere von Olefinen mit einer Molekulargewichtsverteilung (MWD) von 1 bis 2,5 zu erzeugen.
4. Metallocen-Katalysatoren, die aus einer Übergangsmetall-Komponente mit mindestens einer Einheit, welche aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsol, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran ausgewählt ist, und einem organometallischen Cokatalysator bestehen, bei dem es sich typisch um ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine Aryl-substituierte Borverbindung handelt.
5. Irgendeine Verbindung, die ein Element der Gruppe 13 enthält. Bevorzugt sind Aluminium-haltige Verbindungen. Beispiele sind Katalysatoren der Art, die im U.S. Patent Nr. 5,777,120 beschrieben ist, wie kationische Aluminiumalkylamidinat-Komplexe mit einem organometallischen Cokatalysator, bei dem es sich typisch um Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine Aryl-substituierte Bor-haltige Verbindung handelt.
6. Irgendeine Verbindung, die ein Element der Gruppe 10 enthält. Bevorzugt sind Nickel-haltige Verbindungen. Beispiele sind Katalysatoren der Art, die im U.S. Patent Nr. 5,866,663 beschrieben ist, wie kationische Nickelalkyldiimin-Komplexe mit einem organometallischen Cokatalysator, bei dem es sich typisch um Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine Aryl-substituierte Bor-haltige Verbindung handelt. Weitere Beispiele sind Katalysatoren der Art, die in Organometallics, 1998, Band 17, Seiten 3149–3151, beschrieben ist, wie neutrale Nickelalkylsalicylaldiminato-Komplexe.
7. Irgendeine Verbindung, die ein Element der Gruppe 8 enthält. Bevorzugt sind Eisen-haltige Verbindungen. Beispiele sind Katalysatoren der Art, die im Journal of the American Chemical Society, 1998, Band 120, Seiten 7143–7144 beschrieben ist, wie kationische Eisenalkylpyridinbisimin-Komplexe mit einem organometallischen Cokatalysator, bei dem es sich typisch um Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine Aryl-substituierte Bor-haltige Verbindung handelt.
8. Irgendeine Verbindung, die ein Element der Gruppe 4 enthält. Bevorzugt sind Titan- und Zirkonium-haltige Verbindungen. Beispiele sind Katalysatoren der Art, die im Journal of the American Chemical Society, 1996, Band 118, Seiten 10008–10009 beschrieben ist, wie kationische Titanalkyldiamid-Komplexe mit ei-

nem organometallischen Cokatalysator, bei dem es sich typisch um Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine Aryl-substituierte Bor-haltige Verbindung handelt.

9. Die obigen Katalysatoren sind auf inerten porösen, teilchenförmigen Trägern getragen oder können darauf getragen sein.

[0044] Die obigen Olefinpolymerisations-Katalysatoren können auf jede Weise in das Verfahren der vorliegenden Erfindung eingeführt werden. Beispielsweise kann bzw. können die Katalysator-Komponente(n) in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen, rieselfähigen Pulvers direkt in das Polymerisationsmedium eingeführt werden. Der Katalysator kann, falls er einen Cokatalysator erfordert, vorgemischt werden, um vor der Zugabe zu dem Polymerisationsmedium einen aktivierten Katalysator zu bilden, oder die Komponenten können dem Polymerisationsmedium getrennt zugesetzt werden, oder die Komponenten können vorgemischt werden und dann mit einem oder mehreren Olefinen in Kontakt gebracht werden, um ein Vorpolymer zu bilden, und dann in Vorpolymer-Form dem Polymerisationsmedium zugesetzt werden. Wenn eine Vorpolymer-Form des Katalysators verwendet wird, können dem Reaktor (eine) zusätzliche organometallische Verbindungen) zugesetzt werden. Die zusätzlichen organometallischen Verbindungen können gleich oder verschieden von derjenigen sein, die verwendet wird, um den Katalysator für die Vorpolymerisation zu aktivieren.

[0045] Irgendeine der oder alle Komponenten der Olefinpolymerisations-Katalysatoren können auf einem Träger getragen sein. Bei dem Träger kann es sich um ein teilchenförmiges organisches oder anorganisches Material handeln. Bevorzugt sollte die Trägerteilchengröße nicht größer als etwa 200 Mikrometer im Durchmesser sein. Die bevorzugteste Teilchengröße des Trägermaterials kann leicht mittels Experiment ermittelt werden. Vorzugsweise sollte der Träger eine durchschnittliche Teilchengröße von 5 bis 200 Mikrometer im Durchmesser, bevorzugter 10 bis 150 Mikrometer und am bevorzugtesten 20 bis 100 Mikrometer aufweisen.

[0046] Beispiele für geeignete anorganische Träger umfassen Metalloxide, Metallhydroxide, Metallhalogenide oder andere Metallsalze, wie Sulfate, Carbonate, Phosphate, Nitrate und Silicate. Beispiele für anorganische Träger, die zur Verwendung hierin geeignet sind, sind Verbindungen von Metallen aus den Gruppen 1 und 2 des Periodensystems der Elemente, wie Salze von Natrium oder Kalium und Oxide oder Salze von Magnesium oder Calcium, beispielsweise die Chloride, Sulfate, Carbonate, Phosphate oder Silicate von Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium, und die Oxide oder Hydroxide beispielsweise von Magnesium oder Calcium. Ebenfalls zur Verwendung geeignet sind anorganische Oxide wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid, Chromoxid, Boroxid, silanisiertes Siliciumdioxid, Kieselhydrogele, Kieselxerogele, Kieselae-rogele und gemischte Oxide, wie Talke, Siliciumdioxid/Chromoxid, Siliciumdioxid/Chromoxid/Titandioxid, Siliciumdioxid/Aluminiumoxid, Siliciumdioxid/Titandioxid, Siliciumdioxid/Magnesiumoxid, Siliciumdioxid/Magnesiumoxid/Titandioxid, Aluminiumphosphatgele, Kieselcoge und dergleichen. Die anorganischen Oxide können geringe Mengen an Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und Oxiden enthalten, wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O und Li_2O . Träger, die mindestens eine Komponente, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus MgCl_2 , SiO_2 , Al_2O_3 oder deren Mischungen besteht, als Hauptkomponente enthalten, sind bevorzugt.

[0047] Beispiele für geeignete organische Träger schließen Polymere ein, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Copolymere von Ethylen und alpha-Olefinen, Polystyrol, funktionalisiertes Polystyrol, Polyamide und Polyester.

[0048] Die Ziegler-Natta-Katalysatoren, die hierin verwendet werden, sind in der Industrie wohlbekannt. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren umfassen in ihrer einfachsten Form eine Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall umfaßt, und einen Cokatalysator, der mindestens eine organometallische Verbindung umfaßt. Das Metall der Übergangsmetall-Komponente ist ein Metall, das aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und/oder 10 des Periodensystems der Elemente, wie in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985, veröffentlicht, ausgewählt ist. In dieser Schreibweise werden die Gruppen mit 1–18 nummeriert. Beispiele für derartige Übergangsmetalle sind Titan, Zirkonium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und dergleichen und deren Mischungen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall aus der Gruppe ausgewählt, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Chrom besteht, und in einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall Titan. Der Ziegler-Natta-Katalysator kann gegebenenfalls Magnesium und/oder Chlor enthalten. Derartige Magnesium- und Chlor-haltige Katalysatoren können auf eine in der Technik bekannte Weise hergestellt werden.

[0049] Bei dem Cokatalysator, der im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann es sich um irgendeine organometallische Verbindung oder Mischungen derselben handeln, die die Übergangsmetall-Komponente in einem Ziegler-Natta-Katalysator bei der Polymerisation von Olefinen aktivieren kann. Ins-

besondere enthält die organometallische Cokatalysator-Verbindung, die mit der Übergangsmetall-Komponente umgesetzt wird, ein Metall, das aus den Gruppen 1, 2, 11, 13 und/oder 14 des oben beschriebenen Periodensystems der Elemente ausgewählt ist. Beispiele für derartige Metalle sind Lithium, Magnesium, Kupfer, Zink, Bor, Silicium und dergleichen oder deren Mischungen.

[0050] Weiter kann den Ziegler-Natta-Katalysatoren irgendein innerer Elektronendonator zugesetzt werden. Zur Verwendung als innere Elektronendonatoren sind Kohlenstoff-haltige Verbindungen mit 1 bis 30 Heteroatomen bevorzugt, bei denen es sich um Atome außer Kohlenstoff oder deren Mischungen handelt, die aus den Gruppen 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Die innere Elektronendonator-Verbindung ist mehr bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt, die aus Ethern, Thioethern, Estern, Thioestern, Dithioestern, Carbamaten, Thiocarbamaten, Dithiocarbamaten, Aminen, Amiden, Thioamiden, Aldehyden, Ketonen, Iminen, Nitrilen, Isonitrilen, Cyanaten, Isocyanaten, Thiocyanaten, Isothiocyanaten, Phosphinen, Sulfoxiden, Sulfonen, Silanen, Säureanhydriden, Säurehalogeniden, Amiden, Aldehyden und organischen Säurederivaten besteht.

[0051] Der Ziegler-Natta-Katalysator kann durch jedes in der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden. Der Katalysator kann in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen rieselfähigen Pulvers vorliegen. Die verwendete Menge an Ziegler-Natta-Katalysator und Cokatalysator ist diejenige, welche ausreicht, um die Erzeugung der gewünschten Menge des Polyolefins zu ermöglichen.

[0052] Metallocen-Katalysatoren sind in der Industrie wohlbekannt und umfassen typisch mindestens eine Übergangsmetall-Komponente und einen Cokatalysator. Die Übergangsmetall-Komponente weist mindestens eine Einheit auf, die aus substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsol, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran ausgewählt ist. Das Übergangsmetall ist aus den Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente ausgewählt. Beispiele für derartige Übergangsmetalle sind Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und dergleichen und deren Mischungen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall aus den Gruppen 4, 5 oder 6 ausgewählt, wie beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium und Chrom, und in einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall Titan oder Zirkonium oder deren Mischungen.

[0053] Bei der Cokatalysator-Komponente des Metallocen-Katalysators kann es sich um irgendeine Verbindung oder deren Mischungen handeln, welche die Übergangsmetall-Komponente des Metallocen-Katalysators bei einer Olefin-Polymerisation aktivieren kann. Typisch ist der Cokatalysator ein Alkylaluminoxan, wie beispielsweise Methylaluminoxan (MAO), und Aryl-substituierte Bor-Verbindungen, wie beispielsweise Tris(perfluorphenyl)boran und die Salze von Tetrakis(perfluorphenyl)borat.

[0054] Es gibt viele Literaturstellen, welche Metallocen-Katalysatoren in großer Einzelheit beschrieben. Beispielsweise sind Metallocen-Katalysatoren in den U.S. Patenten Nr. 4,564,647; 4,752,597; 5,106,804; 5,132,380; 5,227,440; 5,296,565; 5,324,800; 5,331,071; 5,332,706; 5,350,723; 5,399,635; 5,466,766; 5,468,702; 5,474,962; 5,578,537 und 5,863,853 beschrieben.

[0055] Bei der Durchführung des Polymerisations-Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird der oder die Cokatalysator(en), falls verwendet, dem Polymerisationsmedium in irgendeiner Menge zugesetzt, die ausreicht, um die Erzeugung des gewünschten Olefin/Ethylen-Copolymers zu bewirken. Es wird bevorzugt, den oder die Cokatalysator(en) in einem Molverhältnis von Cokatalysator(en) zu Metallverbindungen) des Olefinpolymerisations-Katalysators im Bereich von 0,5 : 1 bis etwa 10000 : 1 zu verwenden. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt das Molverhältnis von Cokatalysator(en) zu Metallkomponente(n) im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 1000 : 1.

[0056] Das Polymerisations-Verfahren der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung jedes geeigneten Verfahrens, beispielsweise Lösung, Aufschlämmung und Gasphase, durchgeführt werden. Ein besonders wünschenswertes Verfahren zur Herstellung von Ethylen/Olefin-Copolymeren gemäß der Erfindung ist ein Gasphasen-Polymerisationsverfahren, das vorzugsweise einen Fließbettreaktor verwendet. Diese Art Reaktor und Mittel zum Betreiben des Reaktors sind wohlbekannt und vollständig in den U.S. Patenten Nr. 3,709,853; 4,003,712; 4,011,382; 4,012,573; 4,302,566; 4,543,399; 4,882,400; 5,352,749; 5,541,270; im kanadischen Patent Nr. 991,798 und im belgischen Patent Nr. 839,380 beschrieben. Diese Patente offenbaren Gasphasen-Polymerisationsverfahren, bei denen das Polymerisationsmedium entweder mechanisch gerührt oder durch einen kontinuierlichen Strom des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels fluidisiert wird. Der gesamte

Inhalt dieser Patente wird hierin durch Bezugnahme aufgenommen.

[0057] Im Allgemeinen kann das Polymerisations-Verfahren der vorliegenden Erfindung als kontinuierliches Gasphasen-Verfahren, wie als Fließbett-Verfahren, bewirkt werden. Ein Fließbettreaktor zur Verwendung in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung umfaßt typisch eine Reaktionszone und eine sogenannte Geschwindigkeitsverringerungs-Zone. Die Reaktionszone umfaßt ein Bett aus wachsenden Polymerteilchen, gebildeten Polymerteilchen und eine kleinere Menge an Katalysatorteilchen, die durch den kontinuierlichen Strom des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels zur Entfernung von Polymerisationswärme in der gesamten Reaktionszone fluidisiert sind. Gegebenenfalls können einige der rezirkulierten Gase gekühlt und komprimiert werden, um Flüssigkeiten zu bilden, welche die Wärmeentfernungskapazität des zirkulierenden Gasstroms erhöhen, wenn er wieder in die Reaktionszone eingelassen wird. Eine geeignete Gasstromgeschwindigkeit kann mittels eines einfachen Experiments leicht bestimmt werden. Die Ergänzung von gasförmigem Monomer in dem zirkulierenden Gasstrom findet mit einer Rate statt, die gleich der Rate ist, mit welcher teilchenförmiges Polymerprodukt und damit assoziiertes Monomer aus dem Reaktor abgezogen wird, und die Zusammensetzung des Gases, das durch den Reaktor tritt, wird so eingestellt, daß eine gasförmige Zusammensetzung im Wesentlichen im Fließgleichgewicht innerhalb der Reaktionszone aufrechterhalten wird. Das Gas, welches die Reaktionszone verläßt, wird durch die Geschwindigkeitsverringerungs-Zone geleitet, in der mitgeschleppte Teilchen entfernt werden. Feinere mitgeschleppte Teilchen und Staub können in einem Zyklon und/oder Feinteilchenfilter entfernt werden. Das Gas wird durch einen Wärmeaustauscher geleitet, in dem die Polymerisationswärme entfernt wird, in einem Kompressor komprimiert und dann in die Reaktionszone zurückgeleitet.

[0058] In mehr Einzelheit liegt die Reaktortemperatur des Fließbett-Verfahrens hierin im Bereich von etwa 30°C bis etwa 120°C. Im Allgemeinen wird die Reaktortemperatur bei der höchsten Temperatur betrieben, die möglich ist, wenn man die Sintertemperatur des Polymerprodukts im Reaktor berücksichtigt.

[0059] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist für die Produktion von Interpolymeren von Ethylen, einschließlich Copolymeren, Terpolymeren und dergleichen von Ethylen, und mindestens einem oder mehreren anderen Olefinen geeignet, bei der der Ethylen-Gehalt mindestens etwa 50 Gew.-% der beteiligten Gesamt-Monomere beträgt. Vorzugsweise sind die Olefine alpha-Olefine. Die Olefine können beispielsweise 3 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Beispielhafte Olefine, die hierin verwendet werden können, sind Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 4-Methylpent-1-en, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen und dergleichen. Ebenfalls hierin verwendbar sind Polyene, wie 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, 4-Vinylcyclohex-1-en, 1,5-Cyclooctadien, 5-Vinyliden-2-norbornen, 5-Vinyl-2-norbornen und Olefine, die in situ im Polymerisationsmedium gebildet werden. Wenn Olefine in situ im Polymerisationsmedium gebildet werden, kann die Bildung von Ethylen/Olefin-Copolymeren stattfinden, welche eine langkettige Verzweigung enthalten.

[0060] Bei der Durchführung des Polymerisations-Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird das Modifikationsmittel, das verwendet wird, um das Schmelztemperatur-Maximum des Ethylen/Olefin-Copolymers zu verringern, auf irgendeine Weise zugesetzt. Beispielsweise kann das Modifikationsmittel dem vorgeformten Katalysator, dem Vorpolymer während des Vorpolymerisationsschrittes, dem vorgebildeten Vorpolymer und/oder dem Polymerisationsmedium zugesetzt werden. Das Modifikationsmittel kann gegebenenfalls mit dem Cokatalysator, wenn verwendet, vorgemischt werden. Das Modifikationsmittel wird in irgendeiner Menge zugesetzt, die ausreicht, um das Schmelztemperatur-Maximum des Ethylen/Olefin-Copolymers auf ein Niveau zu verringern, das niedriger als dasjenige ist, das in dem gleichen Polymerisations-Verfahren in Abwesenheit des Modifikationsmittels resultieren würde. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Schmelztemperatur-Maximum um mindestens 0,5°C verringert. Bevorzugter wird das Schmelztemperatur-Maximum um mindestens 1,0°C verringert. Am bevorzugtesten wird das Schmelztemperatur-Maximum um mindestens 2,0°C verringert.

[0061] Wenn das Modifikationsmittel bei 1 Atmosphäre Druck und bei 20°C eine Flüssigkeit oder ein Festkörper ist, wird es bevorzugt, das Modifikationsmittel in einem Molverhältnis Modifikationsmittel zu Metallkomponente des Olefinpolymerisations-Katalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 einzuverleiben. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt, wenn das Modifikationsmittel eine Flüssigkeit oder ein Festkörper ist, das Molverhältnis des Modifikationsmittels zur Metall-Komponente im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 50 : 1. Wenn das Modifikationsmittel bei 1 Atmosphäre Druck und bei 20°C ein Gas ist, wird es bevorzugt, das gasförmige Modifikationsmittel bei einer Konzentration im Polymerisationsmedium im Bereich von etwa 1 ppm bezüglich Volumen bis etwa 10000 ppm bezüglich Volumen einzuverleiben. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt die Konzentration des gasförmigen Modifikationsmittels im Polymerisationsmedium im Bereich von etwa 1 ppm bezüglich Volumen bis etwa 1000 ppm bezüglich Volumen.

[0062] Bei der Durchführung des Polymerisations-Verfahrens der vorliegenden Erfindung kann der halogenierte Kohlenwasserstoff dem Polymerisationsmedium in irgendeiner Menge zugesetzt werden, die ausreicht, um die Produktion des gewünschten Polyolefins zu bewirken. Es wird bevorzugt, den halogenierten Kohlenwasserstoff in einem Molverhältnis halogenierter Kohlenwasserstoff zu Metall-Komponente des Olefinpolymerisations-Katalysators im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 100 : 1 einzuverleiben. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt das Molverhältnis halogenierter Kohlenwasserstoff zu Metall-Komponente im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 10 : 1.

[0063] Jedes herkömmliche Additiv kann den Ethylen/Olefin-Copolymeren, die durch die Erfindung erhalten werden, zugesetzt werden. Beispiele für die Additive umfassen Nukleierungsmittel, Wärmestabilisatoren, Antioxidantien vom Phenol-Typ, Schwefel-Typ und Phosphor-Typ, Schmiermittel, antistatische Mittel, Dispergiermittel, Kupferbeschädigungs-Inhibitoren, Neutralisationsmittel, Schäumungsmittel, Weichmacher, Schaumverhütungsmittel, Flammverzögerer, Vernetzungsmittel, Fließfähigkeitsverbesserer, wie Peroxide, Ultraviolettlicht-Absorptionsmittel, Lichtstabilisatoren, Verwitterungsstabilisatoren, Schweißfestigkeitsverbesserer, Gleitmittel, Antiblocking-Mittel, Klarsichtmittel, Farbstoffe, Pigmente, natürliche Öle, synthetische Öle, Wachse, Füllstoffe und Kautschuk-Bestandteile.

[0064] Die Ethylen/Olefin-Copolymere der vorliegenden Erfindung können durch irgendein in der Technik bekanntes Verfahren zu Folien verarbeitet werden. Beispielsweise können Folien durch wohlbekannte Gießfolien-, Blasfolien- und Extrusionsbeschichtungstechniken hergestellt werden.

[0065] Weiter können die Ethylen/Olefin-Copolymere durch jede andere wohlbekannte Techniken zu anderen Industrieerzeugnissen, wie Formkörpern, verarbeitet werden.

[0066] Die Erfindung wird leichter mit Bezug auf die folgenden Beispiele verstanden. Es gibt natürlich viele andere Formen dieser Erfindung, die dem Fachmann offensichtlich werden, wenn die Erfindung voll offenbart worden ist, und man wird dementsprechend erkennen, daß diese Beispiele nur für den Zweck der Erläuterung angegeben werden und nicht als Beschränkung des Bereichs dieser Erfindung auf irgendeine Weise angesehen werden sollten. Alle Patente, auf die hierin Bezug genommen wird, werden in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen.

Beispiele

[0067] In den folgenden Beispielen wurden die nachstehend angeführten Testverfahren bei der Bewertung der analytischen Eigenschaften der Ethylen/Olefin-Copolymere hierin verwendet.

- a) Die Dichte wird gemäß ASTM D-4883 an einer Platte bestimmt, welche gemäß ASTM D-1928 hergestellt ist;
- b) der Schmelzindex (MI), I_2 , wird gemäß ASTM D-1238, Bedingung E, gemessen bei 190°C, bestimmt und als Dezigramm pro Minute mitgeteilt;
- c) der Hochlast-Schmelzindex (HLMi), I_{21} , wird gemäß ASTM D-1238, Bedingung F, gemessen beim 10,0-fachen des Gewichts, das im obigen Schmelzindex-Test verwendet wurde, gemessen;
- d) Schmelzflussverhältnis (MFR) = I_{21}/I_2 oder Hochlast-Schmelzindex/Schmelzindex;
- e) rückständiger Titan-Gehalt im Produkt. Der rückständige Titan-Gehalt im Produkt wird durch Röntgenstrahlfluoreszenz-Spektroskopie (XRF) unter Verwendung eines Philips Sequential-Röntgenstrahl-Spektrometers Modell PW 1480 gemessen. Die Proben des zu bewertenden Polymers wurden zu einer kreisförmig geformten Platte mit einem Durchmesser von etwa 43 mm, um in den Probenhalter auf dem Spektrometer zu passen, und einer Dicke von 3 bis 5 mm und mit einer glatten flachen Oberfläche pressgeformt. Die geformten Testprüflinge wurden dann in die XRF-Einheit gegeben, und die Röntgenstrahlfluoreszenz, die aus dem Titan in dem Testprüfling stammte, wurde gemessen. Der rückständige Titan-Gehalt wurde dann auf der Grundlage einer Kalibrierungskurve bestimmt, welche durch Messungen aus Polyethylen-Kalibrierungsprüflingen erhalten wurde, die eine bekannte Menge an Titan enthielten. Der rückständige Titan-Gehalt wird als Teile pro Million (ppm) relativ zur Polymermatrix mitgeteilt;
- f) der Fallbolzenschlag wird gemäß ASTM D-1709, Methode A, mit einem 38,1 mm-Fallbolzen mit einem glatten phenolischen Kopf und einer Fallhöhe von 0,66 Metern bestimmt. Die Foliendicke beträgt etwa 1 Mil;
- g) mit n-Hexan extrahierbares Material – wird gemäß 21 CFR 177.1520 (Option 2) bestimmt. Speziell wird ein Folientestprüfling von etwa 1 Quadratinch mit einer Dicke ≤ 4 Mil, der $2,5 \pm 0,05$ Gramm wiegt, in einen austarierten Probenkorb gegeben und genau auf die nächsten 0,1 Milligramm gewogen. Der Probenkorb, der den Testprüfling enthält, wird dann in ein 2 l-Extraktionsgefäß gegeben, das etwa 1 l n-Hexan enthält. Der Korb wird so angeordnet, daß er sich vollständig unterhalb des Pegels des n-Hexan-Lösungsmittels befindet. Der Proben-Harzfilm wird 2 Stunden bei $49,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ extrahiert, und dann wird der Korb über den

Lösungsmittelpegel angehoben, um sofort abzutropfen. Der Korb wird entfernt, und der Inhalt wird durch mehrmaliges Eintauchen in frisches n-Hexan gespült. Man lässt den Korb zwischen den Spülungen trocknen. Das überschüssige Lösungsmittel wird entfernt, indem man kurz einen Stickstoff- oder trockenen Luftstrom auf den Korb bläst. Der Korb wird 2 Stunden bei $80 \pm 5^\circ\text{C}$ in einen Vakuumofen gegeben. Nach 2 Stunden wird er entfernt und in einen Exsikkator gegeben, um auf Raumtemperatur abzukühlen (etwa 1 Stunde). Nach Abkühlen wird der Korb wieder auf die nächsten 0,1 Milligramm gewogen. Der Prozentsatz des mit n-Hexan extrahierbaren Gehalts wird dann aus dem Gewichtsverlust der ursprünglichen Probe berechnet; und

h) das Schmelztemperatur-Maximum (T_m) wurde gemäß ASTM D 3418-97 unter Verwendung eines Differentialscanning-Kalorimeters (DSC) bestimmt. Die T_m -Werte, die in den Tabellen angeführt sind, sind keine wahren Gleichgewichts-Schmelzpunkte, sondern sind DSC-Temperaturmaxima des Schmelzübergangs, der im zweiten Heizzyklus aufgezeichnet wurde. In jedem Fall wurden etwa 10 mg Polymerprobe in eine Aluminium-Probenschale gegeben, und der Probendeckel wurde an seine Stelle gekräuselt. Die Probe wurde dann mit einer Geschwindigkeit von $50^\circ\text{C}/\text{Minute}$ auf 160°C aufgeheizt und 10 Minuten bei 160°C gehalten. Die Probe wurde dann mit einer Geschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{Minute}$ auf -30°C abgekühlt, während die Gefrier- oder Kristallisationskurve aufgezeichnet wurde. Nach zweiminütigem Halten bei -30°C wurde mit dem zweiten Heizzyklus begonnen, und die Probe wurde mit einer Geschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{Minute}$ auf eine Endtemperatur von 160°C erwärmt, während die Erwärmungskurve aufgezeichnet wurde. Das Schmelztemperatur-Maximum, T_m , wurde aus dem Schmelzübergang der Erwärmungskurve des zweiten Heizzyklus erhalten.

i) Die Molekulargewichtsverteilung (MWD), das Verhältnis von M_w/M_n , der Ethylen/Olefin-Copolymere wird mit einem Waters Gel Permeation Chromatograph Series 150C bestimmt, der mit Ultrastrogel-Säulen und einem Brechungsindex-Detektor ausgestattet war. Die Betriebstemperatur des Instruments wurde auf 140°C eingestellt, das Elutionslösungsmittel war o-Dichlorbenzol, und die Kalibrierungsstandards schlossen 10 Polystyrole mit genau bekanntem Molekulargewicht im Bereich von einem Molekulargewicht von 1000 bis zu einem Molekulargewicht von 1,3 Millionen und einem Polyethylen-Standard, NBS 1475, ein.

Olefinpolymerisations-Katalysatoren, die in den Beispielen verwendet werden

[0068] Der Ziegler-Natta-Katalysator, der in den Beispielen 1 bis 6 verwendet wurde, wurde gemäß Beispiel 1-a der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt. Der Katalysator wurde in Vorpolymer-Form verwendet und wurde gemäß Beispiel 1-b der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt. Ein Vorpolymer, das etwa 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan enthielt, wurde so erhalten. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator I bezeichnet.

[0069] Der in den Beispielen 7 und 8 verwendete Ziegler-Natta-Katalysator wurde von Toho Titanium Company, Limited, unter dem Produktnamen THC-C erhalten. Der Katalysator enthielt 2,5 Gew.-% Titan und war auf Magnesiumchlorid getragen. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator II bezeichnet.

[0070] Der in den Beispielen 9–13 Ziegler-Natta-Katalysator wurde von Grace Davison, Baltimore, Maryland, unter dem Produktnamen XPO-5021 erhalten. Der Katalysator enthielt 0,44 Gew.-% Titan und war auf Siliciumdioxid getragen. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator III bezeichnet.

Polymerisations-Verfahren

[0071] Das in den Beispielen 1–13 hierin verwendete Polymerisations-Verfahren wurde in einem Fließbettreaktor für Gasphasenpolymerisation durchgeführt, der aus einem vertikalen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,74 Metern und einer Höhe von 7 Metern bestand und auf dem eine Geschwindigkeitsverringere-Kammer angebracht war. Der Reaktor ist in seinem unteren Teil mit einem Fluidisierungsgitter und mit einer äußeren Leitung für Recyclinggas versehen, welche das oberste Ende der Geschwindigkeitsverringere-Kammer mit dem unteren Teil des Reaktors an einem Punkt unterhalb des Fluidisierungsgitters verbindet. Die Rückführungsleitung ist mit einem Kompressor für zirkulierendes Gas und einem Wärmeübertragungsmittel, wie einem Wärmeaustauscher, ausgestattet. Insbesondere speisen die Leitungen für die Zufuhr von Ethylen, einem Olefin, wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandteile der gasförmigen Reaktionsmischung ausmachen, die durch das Fließbett tritt, in die Rückführungsleitung ein. Über dem Fluidisierungsgitter enthält der Reaktor ein Fließbett, welches aus einem Polyethylen-Pulver besteht, das aus Teilchen mit einem Gewichtsmittel des Durchmessers von etwa 0,5 mm bis etwa 1,4 mm zusammengesetzt ist. Die gasförmige Reaktionsmischung, die Ethylen, Olefin-Comonomer, Wasserstoff, Stickstoff und kleinere Mengen an anderen Komponenten enthält, tritt durch das Fließbett unter einem Druck im Bereich etwa 280 psig bis etwa 300 psig mit einer aufsteigenden Fluidisierungsgeschwindigkeit, die

hierin als Fluidisierungsgeschwindigkeit bezeichnet wird, im Bereich von etwa 1,6 Fuß pro Sekunde bis etwa 2,0 Fuß pro Sekunde.

[0072] In den Beispielen 1–6 wurde der oben beschriebene Ziegler-Natta-Katalysator Katalysator I in Vorpolymer-Form intermittierend in den Reaktor eingeführt. Der Katalysator enthielt Magnesium, Chlor und Titan. Die Vorpolymer-Form enthielt etwa 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan und eine solche Menge an Tri-n-ocetylaluminium (TnOA), daß das Molverhältnis TnOA/Ti im Bereich von 0,9 : 1 bis etwa 1,0 : 1 lag. In den Beispielen 7 und 8 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator Katalysator II, der von Toho Titanium Company, Limited, geliefert wurde, direkt in den Reaktor eingeführt, ohne daß er zu einem Vorpolymer gebildet worden war. In den Beispielen 9–13 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator Katalysator III, der von Grace Davison geliefert wurde, direkt in den Reaktor eingeführt, ohne daß er zu einem Vorpolymer gebildet worden war. Die Einführungs-geschwindigkeit des Vorpolymers oder Katalysators in den Reaktor wurde für jeden gegebenen Satz von Bedingungen beim Erzielen der gewünschten Produktionsrate eingestellt. Während der Polymerisation wurde der Cokatalysator kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung an einem Punkt eingeführt, der stromabwärts vom Wärmeübertragungsmittel angeordnet war. Die Einspeisungsrate des Cokatalysators wird als Molverhältnis von Trialkylaluminium zu Titan (Al/Ti) ausgedrückt und ist als das Verhältnis der Cokatalysator-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Trialkylaluminium pro Stunde) zu der Katalysator- oder Vorpolymer-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Titan pro Stunde) definiert. Gegebenenfalls wurde eine Lösung von Chloroform (CHCl_3) in n-Hexan mit einer Konzentration von etwa 0,5 Gew.-% kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Einspeisungsgeschwindigkeit der halogenierten Kohlenwasserstoffe wird als Molverhältnis CHCl_3 zu Titan (CHCl_3/Ti) ausgedrückt und ist als das Verhältnis der CHCl_3 -Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol CHCl_3 pro Stunde) zu der Katalysator- oder Vorpolymer-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

[0073] Das Modifikationsmittel war in den Beispielen 2, 8 und 10 Tetrahydrofuran (THF). In den Beispielen 4 und 5 war das Modifikationsmittel N_2O . In den Beispielen 3 und 6 wurde eine Kombination von THF und N_2O als Modifikationsmittel verwendet. In Beispiel 11 war das Modifikationsmittel Acetonitril (MeCN). In Beispiel 12 war das Modifikationsmittel Pyridin (Py). Eine Kombination von Acetonitril und Pyridin wurde in Beispiel 13 verwendet.

[0074] Wenn ein flüssiges Modifikationsmittel verwendet wurde (z. B. THF, MeCN und Py), wurde das flüssige Modifikationsmittel kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung als Lösung in entweder n-Hexan oder 1-Hexen mit einer Konzentration von etwa 1 Gew.-% eingeführt. Die Einspeisungsrate des Modifikationsmittels (Mod) wird als Molverhältnis Modifikationsmittel zu Titan (Mod/Ti) ausgedrückt und ist als das Verhältnis der Modifikationsmittel-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Modifikationsmittel pro Stunde) zu der Katalysator- oder Vorpolymer-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

[0075] Wenn gasförmiges Modifikationsmittel verwendet wurde (z. B. O_2 , N_2O , CO oder CO_2), wurde das gasförmige Modifikationsmittel kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Konzentration des gasförmigen Modifikationsmittels (z. B. N_2O) in dem Gasphasen-Polymerisationsmedium wird in Einheiten von Teilen pro Million (ppm) bezüglich Volumen ausgedrückt.

BEISPIEL 1 (Vergleich)

[0076] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis Trimethylaluminium (TMA) zu Titan (Al/Ti) betrug 3 : 1. Das Molverhältnis Chloroform (CHCl_3) zu Titan (CHCl_3/Ti) betrug 0,03 : 1. Der Betrieb wurde ohne Zusatz eines Modifikationsmittels durchgeführt. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 150 lb/h (Pfund pro Stunde) aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Vorpolymers betrug 375 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorpolymer.

[0077] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von $0,917 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex MI (I_2) von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_2/I_1 , betrug 33, und die mit n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen 2,9 Gew.-%. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug $124,5^\circ\text{C}$.

BEISPIEL 2

[0078] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) betrug 7 : 1. Das Molverhältnis CHCl_3/Ti betrug

0,06 : 1. Das Molverhältnis Tetrahydrofuran (THF) zu Titan (Mod/Ti) betrug 1 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 192 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Vorpolymer betrug 231 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorpolymer.

[0079] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von 0,917 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I₂₁/I₂, betrug 31, und die mit n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen 2,0 Gew.-%. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug 123,9°C.

BEISPIEL 3

[0080] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) war 7 : 1. Das Molverhältnis CHCl₃/Ti betrug 0,06 : 1. Das Molverhältnis THF zu Titan (Mod/Ti) betrug 1 : 1. Die Konzentration von Distickstoffmonoxid (N₂O) im Polymerisationsmedium betrug 70 ppm bezüglich Volumen. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 180 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Vorpolymer betrug 79 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorpolymer.

[0081] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von 0,917 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I₂₁/I₂, betrug 28, und die mit n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen 1,1 Gew.-%. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug 123,9°C.

BEISPIEL 4

[0082] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) betrug 7 : 1. Das Molverhältnis CHCl₃/Ti betrug 0,06 : 1. Die Konzentration von N₂O im Polymerisationsmedium betrug 130 ppm bezüglich Volumen. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 211 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Vorpolymer betrug 121 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorpolymer.

[0083] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von 0,917 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I₂₁/I₂, betrug 28, und die mit n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen 1,6 Gew.-%. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug 122,7°C.

BEISPIEL 5

[0084] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) betrug 7 : 1. Das Molverhältnis CHCl₃/Ti betrug 0,06 : 1. Die Konzentration von N₂O im Polymerisationsmedium betrug 210 ppm bezüglich Volumen. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 194 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Vorpolymer betrug 124 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorpolymer.

[0085] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von 0,917 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I₂₁/I₂, betrug 28, und mit n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen 1,1 Gew.-%. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug 122,2°C.

BEISPIEL 6

[0086] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Das Molverhältnis TMA zu Titan (Al/Ti) betrug 7 : 1. Das Molverhältnis CHCl₃/Ti betrug 0,06 : 1. Das Molverhältnis THF zu Titan (Mod/Ti) betrug 0,3 : 1. Die Konzentration von N₂O im Polymerisationsmedium betrug 300 ppm bezüglich Volumen. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 192 lb/h aus dem Reaktor abgezogen. Die Produktivität des Vorpolymer betrug 83 Pfund Polyethylen pro Pfund Vorpolymer.

[0087] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von 0,917 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I₂₁/I₂, betrug 27, und die mit n-Hexan extrahierbaren Stoffe betrugen

0,8 Gew.-%. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug 120,0°C.

Tabelle 1: Reaktorbedingungen für die Beispiele 1 bis 6

	Beispiel					
	1	2	3	4	5	6
Reaktordruck (psig)	290	296	295	294	295	297
Reaktortemperatur (°C)	84	84	84	84	84	86
Fluidisierungsgeschwindigkeit (ft/s)	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8
Fluidisierte Volumendichte (lb/ft ³)	17,0	17,8	17,1	17,5	16,7	15,2
Reaktorbetthöhe (ft)	9,4	10,2	10,2	10,0	10,4	12,8
Ethylen (Mol%)	38	32	32	32	32	41
H ₂ /C ₂ (Molverhältnis)	0,178	0,157	0,140	0,113	0,110	0,080
1-Hexen/C ₂ (Molverhältnis)	0,191	0,153	0,138	0,128	0,124	0,115
Cokatalysator	TMA	TMA	TMA	TMA	TMA	TMA
Al/Ti (Molverhältnis)	3	7	7	7	7	7
CHCl ₃ /Ti	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Modifikationsmittel 1	keines	THF	THF	keines	keines	THF
Mod ₁ /Ti (Molverhältnis) ¹	–	1	1	–	–	0,3
Modifikationsmittel 2	keines	keines	N ₂ O	N ₂ O	N ₂ O	N ₂ O
N ₂ O (ppm bezüglich Volumen)	–	–	70	130	210	300
Katalysatortyp	I	I	I	I	I	I
Vorpolymerrate (lb/h)	0,4	0,83	2,29	1,74	1,56	2,30
Produktionsrate (lb/h)	150	192	180	211	194	192
Produktivität (Massenverhältnis)	375	231	79	121	124	83
Raumzeitausbeute (lb/h-ft ³)	3,6	4,0	3,8	4,6	4,0	3,2
Rückständiges Titan (ppm)	3,8	5,9	17,5	11,3	11,0	16,9

¹ Modifikationsmittel 1 als Mod₁ angeführt.

Tabelle 2: Harzeigenschaften der in den Beispielen 1–6 hergestellten Ethylen/Olefin-Copolymere

	Beispiel					
	1	2	3	4	5	6
Dichte (g/cm ³)	0,917	0,917	0,917	0,917	0,917	0,917
Schmelzindex, I ₂ (dg/min)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Schmelzflussverhältnis (I ₂₁ /I ₂)	33	31	28	28	28	27
mit n-Hexan extrahierbare Stoffe (Gew.-%)	2,9	2,0	1,1	1,6	1,1	0,8
DSC, T _m (°C) ¹	124,5	123,9	122,3	122,7	122,2	120,0
Fallbolzenschlag (g/Mil)	200	330	380	400	580	1750

¹ DSC-Schmelztemperatur-Maximum, T_m

[0088] Aus den obigen Daten in den Beispielen 1–6 und Tabellen 1 und 2 können die folgenden Beobachtungen gemacht werden. Die Zugabe eines Modifikationsmittels zu dem Polymerisationsmedium hat die Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Copolymers mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte zum Ergebnis, das ein verringertes Schmelztemperatur-Maximum (T_m), wie durch DSC gemessen, aufweist. Aus den Beispielen 1–6 und den Tabellen 1 und 2 wird weiter beobachtet, daß das Ausmaß der Verringerung des DSC-Schmelztemperatur-Maximums von dem verwendeten Modifikationsmittel und/oder der Menge des verwendeten Modifikationsmittels abhängt.

BEISPIEL 7 (VERGLEICH)

[0089] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 30 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 229 lb/h aus dem Reaktor abgezogen.

[0090] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von 0,918 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I₂₁/I₂, betrug 30. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug 124,8°C.

BEISPIEL 8

[0091] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 90 : 1. Das Molverhältnis CHCl₃ zu Titan betrug 0,06 : 1. Das Molverhältnis THF zu Titan betrug 2,5 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 201 lb/h aus dem Reaktor abgezogen.

[0092] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von 0,918 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,8 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I₂₁/I₂, betrug 27. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug 124,4°C.

BEISPIEL 9 (VERGLEICH)

[0093] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis von Triethylaluminium (TEAL) zu Titan betrug 20 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 212 lb/h aus dem Reaktor abgezogen.

[0094] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von 0,917 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I₂) von 0,9

dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_{21}/I_2 , betrug 27. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug 124,4°C.

BEISPIEL 10

[0095] Die Gasphasen-Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3 angegeben, und die Harzeigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben. Das Molverhältnis Triethylaluminium (TEAL) zu Titan betrug 20 : 1. Das Molverhältnis CHCl_3 zu Titan betrug 0,06 : 1. Das Molverhältnis THF zu Titan betrug 4 : 1. 1-Hexen wurde als Comonomer verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Ethylen-Copolymer, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 208 lb/h aus dem Reaktor abgezogen.

[0096] Das Ethylen-Copolymer wies eine Dichte von 0,917 g/cm³ und einen Schmelzindex MI (I_2) von 0,9 dg/min auf. Das Schmelzflussverhältnis, I_{21}/I_2 , betrug 27. Das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) betrug 122,9°C.

Tabelle 3: Reaktorbedingungen für die Beispiele 7 bis 10

	Beispiel			
	7	8	9	10
Reaktordruck (psig)	295	294	294	294
Reaktortemperatur (°C)	85	85	86	86
Fluidisierungsgeschwindigkeit (ft/s)	1,8	1,9	1,8	1,8
Fluidisierte Volumendichte (lb/ft ³)	17,1	18,1	13,9	14,3
Reaktorbetthöhe (ft)	10	10	12	12
Ethylen (Mol%)	27,7	25,2	40,3	32,3
H ₂ /C ₂ (Molverhältnis)	0,210	0,283	0,276	0,287
1-Hexen/C ₂ (Molverhältnis)	0,175	0,193	0,112	0,110
Cokatalysator	TMA	TMA	TEAL	TEAL
Al/Ti (Molverhältnis)	30	19	20	20
CHCl_3 /Ti	0	0,06	0	0,06
Modifikationsmittel 1	keines	THF	keines	THF
Mod ₁ /Ti (Molverhältnis) ¹	–	2,5	–	4
Katalysatortyp	II	II	III	III
Produktionsrate (lb/h)	229	201	212	208
Raumzeitausbeute (lb/h-ft ³)	78,3	72,8	60,8	59,9
Rückständiges Titan (ppm)	0,8	1,1	0,6	0,4

¹ Modifikationsmittel 1 als Mod₁ gekennzeichnet.

Tabelle 4: Harzeigenschaften der in den Beispielen 7–10 hergestellten Ethylen/Olefin-Copolymere

	Beispiel			
	7	8	9	10
Dichte (g/cm ³)	0,918	0,918	0,917	0,917
Schmelzindex, I ₂ (dg/min)	0,9	0,8	0,9	0,9
Schmelzflussverhältnis (I ₂₁ /I ₂)	30	27	27	27
DSC, T _m (°C) ¹	124,8	124,4	124,4	122,9
Fallbolzenschlag (g/Mil)	249	454	1570	1075

¹ DSC-Schmelztemperatur-Maximum, T_m.

[0097] Aus den obigen Daten in den Beispielen 7 und 8 und Tabellen 3 und 4 können die folgenden Beobachtungen gemacht werden. Die Zugabe eines Modifikationsmittels zu dem Polymerisationsmedium hat die Produktion eines Ethylen/1-Hexen-Copolymers mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte zum Ergebnis, das ein verringertes Schmelztemperatur-Maximum (T_m), wie durch DSC gemessen, aufweist.

[0098] Aus den obigen Daten in den Beispielen 9–10 und Tabellen 3 und 4 können die folgenden Beobachtungen gemacht werden. Die Zugabe eines Modifikationsmittels zu dem Polymerisationsmedium hatte die Produktion eines Ethylen-1-Hexen-Copolymers mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte zum Ergebnis, das ein verringertes Schmelztemperatur-Maximum (T_m), wie durch DSC gemessen, aufweist.

BEISPIELE 11–13

[0099] Dem Verfahren von Beispiel 10 wurde gefolgt, mit der Ausnahme, daß anstelle THF das oder die verwendete(n) Modifikationsmittel wie folgt waren.

Beispiel 11	Acetonitril mit einem Molverhältnis zu Titan von 1 : 1,
Beispiel 12	Pyridin mit einem Molverhältnis zu Titan von 1 : 1,
Beispiel 13	Acetonitril mit einem Molverhältnis zu Titan von 1 : 1 und Pyridin mit einem Molverhältnis zu Titan von 1 : 1.

[0100] In jedem der obigen Beispiele 11–13 wurde ein zufriedenstellendes Ethylen/1-Hexen-Copolymer erzeugt.

BEISPIELE 14–38

[0101] Dem Verfahren von Beispiel 2 wird gefolgt, mit der Ausnahme, daß anstelle von THF das Modifikationsmittel, das verwendet wurde, um das DSC-Schmelztemperatur-Maximum des Ethylen/1-Hexen-Copolymers zu verringern, wie folgt ist. Das betreffende Modifikationsmittel wird in einer Menge verwendet, die ausreicht, um das Schmelztemperatur-Maximum des Ethylen/1-Hexen-Copolymers zu verringern.

Beispiel 14	Diethylether
Beispiel 15	Dibutylether
Beispiel 16	Diisopropylether
Beispiel 17	tert-Butylmethylether
Beispiel 18	1,2-Dimethoxyethan
Beispiel 19	Furan
Beispiel 20	Ethylbenzoat
Beispiel 21	p-Ethoxyethylbenzoat
Beispiel 22	2-Butanon
Beispiel 23	2,4-Dimethyl-3-pentanon
Beispiel 24	Triisopropylamin
Beispiel 25	1-Isobutylpiperidin
Beispiel 26	N,N-Dimethylformamid
Beispiel 27	N,N-Dimethylacetamid
Beispiel 28	Benzonitril
Beispiel 29	Isopropionitril
Beispiel 30	Trifluoracetaldehyd
Beispiel 31	Benzaldehyd
Beispiel 32	Tetrahydrothiophen
Beispiel 33	2,5-Dimethyltetrahydrothiophen
Beispiel 34	Isopropylthiobenzoat
Beispiel 35	Isobutylthiolacetat
Beispiel 36	Cyclohexylmethyldimethoxysilan
Beispiel 37	Tetraethylorthosilicat
Beispiel 38	Dicyclopentylmethoxysilan

[0102] In jedem der obigen Beispiele 14–38 wird erwartet, daß das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) des Ethylen-Copolymers mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte als Ergebnis der Verwendung der betreffenden vorstehenden Modifikationsmittel-Verbindung im Polymerisationsmedium anstelle von THF als Modifikationsmittel verringert wird.

BEISPIELE 39–43

[0103] Dem Verfahren von Beispiel 2 wird gefolgt, mit der Ausnahme, daß anstelle von 1-Hexen die folgenden Comonomere verwendet werden:

Beispiel 39	Propylen
Beispiel 40	1-Buten
Beispiel 41	1-Penten
Beispiel 42	4-Methylpent-1-en
Beispiel 43	1-Octen

[0104] In jedem der obigen Beispiele 39–43 erwartet man, daß das DSC-Schmelztemperatur-Maximum (T_m) des Ethylen-Copolymers mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte als Ergebnis der Einverleibung von THF in das Polymerisationsmedium verringert wird.

BEISPIELE 44–46

[0105] Man folgt allgemein dem Verfahren von Beispiel 10, mit der Ausnahme, daß anstelle des Katalysators III ein auf Siliciumdioxid getragener Metallocen-Katalysator, wie folgt, verwendet wird. Weiter wird die Wasserkonzentration im Polymerisationsmedium auf ein Niveau eingestellt, bei dem Ethylen/Olefin-Copolymere mit hohem Molekulargewicht erzeugt werden können.

Beispiel 44	Bis(1-butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid und Methylaluminoxan
Beispiel 45	Bis(1-butyl-3-methylcyclopentadienyl)dimethylzirconocen und Tris(perfluorphenyl)boran
Beispiel 46	(tert-Butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandimethyl und Triphenylmethyliumtetrakis(perfluorphenyl)borat

[0106] In jedem der obigen Beispiele 44–46 wird erwartet, daß das DSC-Schmelztemperatur-Maximum des

Ethylen/1-Hexen-Copolymers mit einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte als Ergebnis der Einverleibung von THF in das Polymerisationsmedium verringert wird.

[0107] Aus den Ethylen/Olefin-Copolymeren der vorliegenden Erfindung können Folien hergestellt werden.

[0108] Ebenfalls können Gegenstände, wie Formkörper, aus den Ethylen/Olefin-Copolymeren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden.

[0109] Es sollte klar verstanden werden, daß die hierin beschriebenen Formen der Erfindung lediglich erläuternd sind und nicht den Bereich der Erfindung beschränken sollen. Die vorliegende Erfindung schließt alle Abwandlungen ein, die in den Bereich der folgenden Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Modifikationsmittels in einem Verfahren zur Polymerisation von Ethylen und mindestens einem oder mehreren anderen Olefin(en), um ein Ethylen/Olefin-Copolymer zu erzeugen, das bei einem gegebenen Schmelzindex und einer gegebenen Dichte ein verringertes Schmelztemperatur-Maximum (T_m) aufweist, welche umfasst, dass man in einem Polymerisationsmedium Ethylen und mindestens ein oder mehrere anderes) Olefin(e), einen Olefin-Polymerisationskatalysator und mindestens ein besagtes Modifikationsmittel, welches mindestens ein Element umfasst, das aus der Gruppe 15 und Gruppe 16 des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist, in einer Menge in Kontakt bringt, welche ausreicht, um das Schmelztemperatur-Maximum (T_m) des Ethylen/Olefin-Copolymers auf eine Niveau zu verringern, das niedriger ist als dasjenige, welches das Ergebnis in dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Modifikationsmittels wäre.

2. Verwendung nach Anspruch 1, bei der der Olefin-Polymerisationskatalysator mindestens ein Metall umfasst, das aus den Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 und 13 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert, und Mischungen derselben ausgewählt ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Titan, Zirkonium, Vanadium, Eisen, Chrom, Nickel, Aluminium und deren Mischungen.

4. Verwendung nach Anspruch 2, bei der der Olefin-Polymerisationskatalysator neutral oder kationisch ist.

5. Verwendung nach Anspruch 1, bei der der Olefin-Polymerisationskatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Organochrom-Katalysatoren, Chromoxid-Katalysatoren, Ziegler-Natta-Katalysatoren, Olefin-Polymerisationskatalysatoren, die Olefine polymerisieren, so dass Ethylen/Olefin-Copolymere mit einer Molekulargewichts-Verteilung (MGV) von 1 bis 2,5 erzeugt werden, und Metallocen-Katalysatoren.

6. Verwendung nach Anspruch 5, bei der der Olefin-Polymerisationskatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ziegler-Natta-Katalysatoren und Metallocen-Katalysatoren.

7. Verwendung nach Anspruch 1, bei der der Olefin-Polymerisationskatalysator auf einem Träger getragen ist.

8. Verwendung nach Anspruch 7, bei der der Träger ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumchlorid und deren Mischungen.

9. Verwendung nach Anspruch 1, weiter umfassend den Zusatz eines halogenierten Kohlenwasserstoffs zu dem Polymerisationsmedium.

10. Verwendung nach Anspruch 9, bei der der halogenierte Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorfluormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, Fluordichlormethan, Chlortrifluormethan, Fluortrichlormethan und 1,2-Dichlorethan.

11. Verwendung nach Anspruch 10, bei der der halogenierte Kohlenwasserstoff Chloroform ist.

12. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureestern, Anhydriden, Säurehalogeniden, Ethern, Thioethern, Aldehyden,

Ketonen, Iminen, Aminen, Amiden, Nitrilen, Isonitrilen, Cyanaten, Isocyanaten, Thiocyanaten, Isothiocyanaten, Thioestern, Dithioestern, Kohlensäureestern, Hydrocarbylcarbamat, Hydrocarbylthiocarbamat, Hydrocarbyldithiocarbamat, Urethanen, Sulfoxiden, Sulfonen, Sulfonamiden, Organosilicium-Verbindungen, die mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon, die durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom an eine organische Gruppe gebunden sind, O₂, CO, CO₂, COS, NO, N₂O und NO₂.

13. Verwendung nach Anspruch 12, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureestern, Ethern, Aminen, Amiden, Nitrilen, Organosilicium-Verbindungen, die mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, O₂, CO, CO₂ und N₂O.

14. Verwendung nach Anspruch 13, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel ein Ether ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Di-butylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 1,3-Dimethoxypropan, 1,2-Dimethoxybutan, 1,3-Dimethoxybutan, 1,4-Dimethoxybutan und Tetrahydropyran.

15. Verwendung nach Anspruch 13, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel ein Amin ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Pyridin, 4-Methylpyridin, N-Methylmorpholin und N-Methylimidazol.

16. Verwendung nach Anspruch 13, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel eine Organosilicium-Verbindung ist, die mindestens ein Sauerstoffatom enthält und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Tetraethylorthosilicat und Dicyclopentylmethoxysilan.

17. Verwendung nach Anspruch 13, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel ein Nitril ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Trimethylacetonitril, Benzonitril und Isopropionitril.

18. Verwendung nach Anspruch 13, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel ein Amid ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N,N-Diisopropylformamid.

19. Verwendung nach Anspruch 13, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus O₂, CO, CO₂ und N₂O.

20. Verwendung nach Anspruch 18, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel N₂O ist.

21. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das Modifikationsmittel flüssig oder fest ist und in einem Molverhältnis zur Metallkomponente des Olefin-Polymerisationskatalysators im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 100 : 1 zugesetzt wird.

22. Verwendung nach Anspruch 21, bei der das Molverhältnis von Modifikationsmittel zu Metallkomponente des Olefin-Polymerisationskatalysators im Bereich von etwa 0,1 : 1 bis etwa 50 : 1 liegt.

23. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel gasförmig ist und in einer Menge im Bereich von etwa 1 ppm bezüglich Volumen bis etwa 10000 ppm bezüglich Volumen zugesetzt wird.

24. Verwendung nach Anspruch 23, bei der das mindestens eine Modifikationsmittel in einer Menge im Bereich von etwa 1 ppm bezüglich Volumen bis etwa 1000 ppm bezüglich Volumen zugesetzt wird.

25. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das Polymerisationsmedium eine Gasphase ist.

26. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das Polymerisationsmedium eine Aufschlammungsphase ist.

27. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das mindestens eine oder die mehreren andere(n) Olefin(e) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Olefinen mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen.

28. Verwendung nach Anspruch 27, bei der das mindestens eine oder die mehreren andere(n) Olefin(e) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Octen, 1-Hexen, 4-Methylpent-1-en, 1-Penten, 1-Buten und Propylen.

29. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das Ethylen/Olefin-Copolymer Ethylen in einer Menge von mindestens etwa 50 Gew.-% des Copolymers umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen