



19



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 688 092 A5

51 Int. Cl.⁶: C 08 F 210/16
C 08 F 004/603
C 08 L 023/04
C 08 J 005/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer:	01054/96	73 Inhaber:	THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, Michigan 48640 (US)
22 Anmeldungsdatum:	29.08.1995	72 Erfinder:	STEVENS, James, C., 2026 Pecan Trail Drive, Richmond, TX 77469 (US) KNIGHT, George, W., 1618 North Broad, Lake Jackson, TX 77566 (US) CHUM, Pak, Wing, Steve, 126 Juniper Street, Lake Jackson, TX 77566 (US) LAI, Shih-Yaw, 4523 Bermuda Drive, Sugar Land, TX 77479 (US) John R. Wilson, 14523 North Majestic Oak Place, Baton Rouge, LA 70810 (US)
30 Priorität:	07.09.1994 US 08/301,948	74 Vertreter:	Schaad, Balass & Partner AG, Dufourstrasse 101, Postfach, 8034 Zürich (CH)
24 Patent erteilt:	15.05.1997	86 Internationale Anmeldung:	PCT/US 95/11034 (En) 29.08.1995
45 Patentschrift veröffentlicht:	15.05.1997	87 Internationale Veröffentlichung:	WO 96/07680 (En) 14.03.1996

54 Im wesentlichen lineare Ethylen-Polymere.

57 Es werden elastische Ethylenpolymere offengelegt, die eine ähnliche Verarbeitbarkeit wie hochverzweigte Polyethylene niedriger Dichte (LDPE), aber die Stärke und Zähigkeit von linearen Polyethylenen niedriger Dichte (LLDPE) besitzen. Die Polymere haben Verarbeitungsindices (Vis), die kleiner oder gleich 70% der Vis von vergleichbaren linearen Ethylenpolymers sind, und eine kritische Schergeschwindigkeit beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch, die mindestens 50% höher ist als die kritische Schergeschwindigkeit beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch eines traditionellen, linearen Ethylenpolymers mit etwa denselben I_2 -, Dichte- und M_w/M_n -Werten. Die neuen Polymere können weiterhin 0,01 bis 3 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome besitzen und haben eine höhere Viskosität bei niedriger oder nicht vorhandener Scherung und eine geringere Viskosität bei hoher Scherung als vergleichbare lineare Ethylenpolymere. Die neuen Polymere können weiterhin dadurch charakterisiert werden, dass sie ein Schmelzindexverhältnis $I_{10}/I_2 \geq 5,63$, eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n , die durch die Gleichung $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$ definiert ist, eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von grobem Schmelzenbruch von grösser als 4×10^6 Dyn/cm² und einen einfachen DTA-Schmelzpeak zwischen -30°C und 150°C besitzen.



Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elastische und im wesentlichen lineare Ethylenpolymere mit verbesserter Verarbeitbarkeit wie beispielsweise geringerer Neigung zu Schmelzenbruch selbst unter Bedingungen hoher Schubspannung. Im Vergleich zu linearem Polyethylen mit derselben Molekulargewichtsverteilung und demselben Schmelzindex besitzen solche im wesentlichen linearen Ethylenpolymere eine wesentlich höhere kritische Schergeschwindigkeit beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch und einen wesentlich niedrigeren Verarbeitungsindex.

Die Molekulargewichtsverteilung (MGV) oder Polydispersität ist eine wohlbekannt Grösse in der Polymerchemie. Die Molekulargewichtsverteilung, manchmal auch als Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht (M_w) zu zahlenmittlerem Molekulargewicht (M_n) (d.h. M_w/M_n) beschrieben, kann z.B. durch Gelpermeationschromatographietechniken oder routinemässiger durch Bestimmung des I_0/I_2 -Verhältnisses, so wie es in ASTM D-1238 beschrieben ist, direkt bestimmt werden. Für lineare Polyolefine und insbesondere lineares Polyethylen ist bekannt, dass beide Zahlenverhältnisse I_0/I_2 und M_w/M_n gleichzeitig ansteigen.

Auf Seite 597 in *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing* (Van Nostrand Reinhold, 1990) beschreibt John Dealy, dass ASTM D-1238 mit verschiedenen Belastungen ausgeführt wird, um die Abhängigkeit der Schmelzeviskosität, welche von gewichtsmittlerem Molekulargewicht (M_w) und zahlenmittlerem Molekulargewicht (M_n) beeinflusst wird, von der Schergeschwindigkeit abschätzen zu können.

Auf den Seiten 2167–2177 im *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 19 (1975) erörtert Bersted das Verhältnis zwischen Molekulargewichtsverteilung und Schmelzeviskosität bei konstanter Schubspannung für lineare Polymersysteme. Weiterhin zeigt er, dass Materialien mit breiterer MGV höhere Schergeschwindigkeiten oder Schubspannungsabhängigkeiten aufweisen.

Im *Journal of Rheology*, 30(2), 337–357 (1986) legt Ramamurthy, und im *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 36, 255–263 (1990) legen Moynihan, Baird und Ramanathan offen, dass das Einsetzen von «Haifischhaut» (d.h. Oberflächenschmelzenbruch) für lineare Polyethylene niedriger Dichte (linear low density polyethylene, LLDPE) bei einer scheinbaren Schubspannung von $1-1,4 \times 10^6$ Dyn/cm² eintritt, wobei beobachtet wurde, dass dies mit einer Fließkurvensteigungsänderung zusammenfiel. Weiterhin legt Ramamurthy offen, dass das Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch oder grobem Schmelzenbruch für Hochdruck-Polyethylen geringer Dichte (HP-LLDPE) bei einer scheinbaren Schubspannung von ungefähr 0,13 MPa ($1,3 \times 10^6$ Dyn/cm²) eintritt. Darüber hinaus zeigt Ramamurthy, dass die entsprechenden Schubspannungen (0,14 und 0,43 MPa) für lineare Polyethylene weit auseinander liegen. Diese LLDPE Polymere sind allerdings lineare Polymere, und werden für solche gehalten, wie sie von Union Carbide mittels seines UNIPOL-Prozesses hergestellt werden (welcher konventionelle Ziegler-Natta-Katalyse benutzt und in einer heterogenen Copolymerenverteilung resultiert). Aus Tabelle I und II kann entnommen werden, dass das LLDPE ein breites M_w/M_n -Verhältnis von 3,9 aufweist. Die von Ramamurthy durchgeführten Schmelzenbruchttests fanden im Temperaturbereich von 190 bis 220°C statt. Weiterhin berichtet Ramamurthy, dass der Beginn von sowohl Oberflächen- als auch grobem Schmelzenbruch (für LLDPE-Polymere) im wesentlichen unabhängig ist vom Schmelzindex M_1 (oder Molekulargewicht), der Schmelzentemperatur, dem Düsendurchmesser (0,5–2,5 mm), dem Verhältnis von Düsenlänge zu Düsendurchmesser (2–20), und dem Düsen Eintrittswinkel (eingeschlossene Winkel: 60–180°).

In *Journal of Rheology*, 31, 815–834 (1987) bestätigten Kalika und Denn die Oberflächendefekte oder Haifischhautphänomene für LLDPE, aber die Ergebnisse ihrer Arbeit legten eine kritische Schubspannung beim Beginn von Oberflächenschmelzenbruch von 0,26 MPa fest, bedeutend höher als der von Ramamurthy und Moynihan et al. gefundene Wert. Kalika und Denn berichten auch, dass grober Schmelzenbruch bei 0,43 MPa einsetzt, was mit dem von Ramamurthy berichteten Wert übereinstimmt. Das LLDPE-Polymer, welches von Kalika und Denn getestet worden ist, war ein mit einem (unbekanntem) Antioxidationsmittel modifiziertes UNIPOL LLDPE mit einem breiten M_w/M_n -Verhältnis von 3,9. Kalika und Denn führten ihre Schmelzenbruchttests bei 215°C durch. Kalika und Denn scheinen allerdings eine von Ramamurthy abweichende Meinung bezüglich des Einflusses der Länge zu Durchmesser (UD)-Verhältnisses der Rheometerkapillare zu haben. Kalika und Denn testeten ihr LLDPE bei UD-Verhältnissen von 33,2, 66,2, 100,1 und 133,1 (siehe Tabelle 1 und Abbildungen 5 und 6).

Die am 5. April 1990 veröffentlichte Internationale Patentanmeldung (Veröffentlichungsnummer WO 90/03414) der Exxon Chemical Company legt lineare Ethylen-Interpolymermischungen mit enger Molekulargewichtsverteilung und enger Verteilung kurzkettiger Verzweigungen (short chain branching distributions, SCBDs) offen. Die Schmelzenverarbeitbarkeit der Interpolymermischungen wird kontrolliert, indem verschiedene Interpolymere mit unterschiedlich enger Molekulargewichtsverteilung und unterschiedlichen SCBDs gemischt werden.

Die Exxon Chemical Company legt in den Vorabdrucken zur 7. Internationalen Konferenz über Polyolefine (24.–27. Februar, 1991, S. 45–66) offen, dass die Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung (narrow molecular weight distribution, NMWD), die mit ihrer EXXPOL™-Technologie hergestellt werden, eine höhere Schmelzenviskosität und geringere Schmelzenfestigkeit besitzen als konventionelle Ziegler-Polymere mit demselben Schmelzindex. In einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung hat die Exxon Chemical Company darüber berichtet, dass NMWD-Polymere, die mit einem Single Site-Katalysator produziert werden, eine Veranlagung zu Schmelzenbruch besitzen (New Specialty Linear Poly-

mers (SLP) For Power Cables, von Monika Hendewerk und Lawrence Spenadel, vorgetragen an der IEEE-Tagung in Dallas, Texas, September 1991). In A New Family of Linear Ethylene Polymers Provides Enhanced Sealing Performance von Dirk G. F. Van der Sanden und Richard W. Halle (Tappi Journal, Februar 1992) hat die Exxon Chemical Company sinngemäss ähnlich darüber unterrichtet, dass die Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren durch das Polymerschmelzindexverhältnis (d.h. I_{10}/I_2) beschrieben wird, und dass ihre neuen Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung, die unter Verwendung eines Single Site-Katalysators hergestellt werden, Polymere mit linearer Hauptkette sind, die keine funktionellen oder langkettigen Verzweigungen enthalten.

US Patent (USP) 5 218 071 (Kanadische Patentanmeldungsschrift 2 008 315-A), angemeldet von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., unterrichtet über Ethylen-Copolymere, die zusammengesetzt sind aus Struktureinheiten (a), welche von Ethylen abgeleitet sind, und Struktureinheiten (b), die von alpha-Olefinen mit 3–20 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, wobei die Ethylen-Copolymere folgende Eigenschaften besitzen: [A] eine Dichte von 0,85–0,92 g/cm³, [B] eine inhärente Viskosität von 0,1–10 dl/g, gemessen in Dekalin bei 135°C, [C] ein mittels Gelpermeationschromatographie bestimmtes Verhältnis (M_w/M_n) von gewichtsmittlerem Molekulargewicht zu zahlenmittlerem Molekulargewicht von 1,2–4, und [D] ein Schmelzindexverhältnis (I_{10}/I_2) von I_{10} unter einer Last von 10 kg zu I_2 unter einer Last von 2,16 kg bei 190°C von 8–50, sowie enge Molekulargewichtsverteilung und ausgezeichnete Fließfähigkeit. Allerdings werden die Ethylen-Copolymere von USP 071 mit einem Katalysatorsystem hergestellt, welches sich aus Methylaluminooxan und Ethylenbis(indenyl)hafniumdichlorid (hergestellt aus HfCl₄, welches 0,78 Gew.-% Zirkoniumatome als Verunreinigungen enthält) zusammensetzt. Es ist wohlbekannt, dass gemischte Metallatom-Katalysatoren (wie z.B. Hafnium und Zirkon in USP 071) Copolymermischungen polymerisieren, was sich durch mehrfache Schmelzpunkte zu erkennen gibt. Solche Copolymermischungen sind demnach bezüglich ihrer Seitenkettenverteilung nicht homogen.

WO 85/04664, angemeldet von BP Chemicals Ltd., unterrichtet über ein Verfahren zur thermomechanischen Behandlung von Copolymeren aus Ethylen und höheren alpha-Olefinen vom Typ der linearen Polyethylene niedriger Dichte mit mindestens einem oder mehreren organischen Peroxiden, welches Copolymer liefert, die besonders zum Extrudieren oder Blasformen zu Hohlkörpern und zur Ummantelung geeignet sind. Diese behandelten Copolymere weisen einen erhöhten Fließparameter (I_{21}/I_2) auf, ohne gleichzeitig das M_w/M_n -Verhältnis wesentlich zu erhöhen. Im Gegensatz dazu haben die neuartigen Polymere der vorliegenden Erfindung lange Seitenketten und ermöglichten dieses wünschenswerte Ergebnis auch ohne die Notwendigkeit einer Peroxidbehandlung.

U.S. Patent 5 096 867 informiert über verschiedene Ethylenpolymere, die unter Verwendung eines Single Site-Katalysators in Verbindung mit Methylaluminooxan hergestellt worden sind. Diese Polymere, insbesondere Beispiel 47, besitzen extrem hohe Gehalte an Aluminium, welche von Katalysatorrückständen herrühren. Werden diese Aluminiumrückstände aus dem Polymer entfernt, zeigt das Polymer groben Schmelzenbruch bei einer kritischen Schubspannung von weniger als 4×10^6 Dyn/cm².

Bisher bekannte lineare Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung hatten den Nachteil, eine niedrige Scherempfindlichkeit oder einen niedrigen I_{10}/I_2 -Wert zu besitzen, was die Extrudierbarkeit solcher Polymere begrenzt. Zusätzlich besaßen solche Polymere eine geringe Schmelzenelastizität, was Probleme bei der Schmelzenverarbeitung z.B. für Folienextrusions- oder Blasformverfahren bereitete (z.B. Probleme mit der Blasenstabilität beim Folienblasverfahren, oder Durchhängen beim Blasformen). Schliesslich wiesen solche Polymere Schmelzenbruchoberflächeneffekte schon bei relativ niedrigen Extrudieraten auf, und liessen sich daher nicht akzeptabel verarbeiten.

Nun ist eine neue Klasse von homogenen Ethylenpolymeren entdeckt worden, die sich durch lange Seitenketten und ungewöhnliche, aber wünschenswerte Gesamtmerkmale auszeichnet. Diese neuen Polymere umfassen sowohl Ethylen-Homopolymere als auch Interpolymere aus Ethylen und mindestens einem alpha-Olefin. Sowohl die Homo- als auch die Interpolymere tragen lange Seitenketten, aber die Interpolymere besitzen zusätzlich zu den langen Seitenketten noch kurze Seitenketten. Die kurzen Seitenketten sind die Reste der alpha-Olefine, die in die Polymerhauptkette eingebaut sind, oder anders ausgedrückt bilden die kurzen Seitenketten den Teil der alpha-Olefine, der nicht in die Polymerhauptkette eingebaut ist. Die Länge der kurzen Seitenketten ist um zwei Kohlenstoffatome kürzer als die Länge des entsprechenden alpha-Olefin-Comonomers. Die kurzen Seitenketten sind statistisch, d.h. gleichmässig, über das Polymer verteilt, im Gegensatz zu heterogen verzweigten Ethylen/alpha-Olefin-Interpolymeren wie z.B. den konventionellen Ziegler-LLDPE.

Diese neuen Ethylenpolymere besitzen die Scherverflüssigung und die leichte Verarbeitbarkeit von hochverzweigtem Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), aber die Stärke und Zähigkeit von linearen Polyethylenen niedriger Dichte (LLDPE). Weiterhin können diese neuen Ethylenpolymere auch als im wesentlichen lineare Polymere bezeichnet werden, wobei das Gesamtpolymer im Durchschnitt bis zu 3 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome besitzt, oder mit anderen Worten, wenigstens einige der Polymerketten tragen eine lange Seitenkette. Die neuen, im wesentlichen linearen Ethylenpolymere unterscheiden sich deutlich von traditionellen Ziegler-polymerisierten, heterogenen Polymeren (z.B. LLDPE) und auch von traditionell radikal- und hochdruck-polymerisiertem LDPE. Überraschenderweise unterscheiden sich die neuen, im wesentlichen linearen Ethylenpolymere insbesondere in Bezug auf Verarbeitbarkeit aber auch von linearen homogenen Ethylenpolymeren mit gleichmässiger Co-Monomerverteilung.

Diese neuen Ethylenpolymere, insbesondere diejenigen mit einer Dichte von grösser/gleich $0,9 \text{ g/cm}^3$, sind gekennzeichnet durch:

- a) ein Schmelzindexverhältnis, $I_{10}/I_2, \geq 5,63$,
- 5 b) eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n definiert durch die Gleichung:
 $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$,
- c) eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von grobem Schmelzenbruch von grösser als $4 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$, und
- 10 d) einen einfachen Schmelzpunkt, ermittelt durch Differenzthermoanalyse (DTA), zwischen -30 und 150°C .

Die neuen Ethylenpolymere können auch wie folgt charakterisiert werden:

- a) ein Schmelzindexverhältnis, $I_{10}/I_2, \geq 5,63$,
- 15 b) eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n definiert durch die Gleichung:
 $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$,
- c) eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch, die mindestens 50% grösser ist als die kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch für ein lineares Ethylenpolymer, dessen I_2 , M_w/M_n und Dichte jeweils der des neuen Ethylenpolymers in einer Bandbreite von $\pm 10\%$ entsprechen, und
- 20 d) einen einfachen Schmelzpunkt, ermittelt durch Differenzthermoanalyse (DTA), zwischen -30 und 150°C .

Unter einem anderen Aspekt können die neuen Ethylenpolymere, insbesondere diejenigen mit einer Dichte von grösser oder gleich etwa $0,9 \text{ g/cm}^3$, folgendermassen charakterisiert werden:

- a) ein Schmelzindexverhältnis, $I_{10}/I_2, \geq 5,63$, und
- b) eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,5 bis 2,5,
- 30 c) eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von grobem Schmelzenbruch von grösser als $4 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$, und
- d) einen einfachen Schmelzpunkt, ermittelt durch Differenzthermoanalyse (DTA), zwischen -30 und 150°C .

Unter noch einem anderen Aspekt können die neuen Ethylenpolymere wie folgt beschrieben werden:

- a) ein Schmelzindexverhältnis, $I_{10}/I_2, \geq 5,63$,
- b) eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,5 bis 2,5,
- 35 c) eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch, die mindestens 50% grösser ist als die kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch für ein lineares Ethylenpolymer, dessen I_2 , M_w/M_n und Dichte jeweils der des neuen Ethylenpolymers in einer Bandbreite von $\pm 10\%$ entsprechen, und
- 40 d) einen einfachen Schmelzpunkt, ermittelt durch Differenzthermoanalyse (DTA), zwischen -30 und 150°C .

Die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere können ebenfalls charakterisiert werden durch eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch, die mindestens 50% grösser ist als die kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch für ein lineares Ethylenpolymer, dessen I_2 , M_w/M_n und Dichte jeweils der des im wesentlichen linearen Ethylenpolymers ($\pm 10\%$) entsprechen.

50 Unter wiederum einem anderen Aspekt können die neuen Polymere charakterisiert werden als im wesentlichen lineare Ethylengesamtpolymere, die folgende Eigenschaften besitzen:

- a) durchschnittlich 0,01 bis 3 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome,
- b) eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von grobem Schmelzenbruch von grösser als
- 55 $4 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$, und
- c) einen einfachen DTA-Schmelzpunkt zwischen -30 und 150°C .

Die im wesentlichen linearen Ethylengesamtpolymere können auch durch folgende Eigenschaften beschrieben werden:

- a) durchschnittlich 0,01 bis 3 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome,
- b) eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch, die mindestens 50% grösser ist als die kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch für ein lineares Ethylenpolymer, dessen I_2 , M_w/M_n und Dichte jeweils der des im wesentlichen linearen
- 60 Ethylengesamtpolymers (± 10) entsprechen, und
- 65

c) einen einfachen DTA-Schmelzpunkt zwischen -30 und 150°C .

Unter noch einem weiteren Aspekt kann das Ethylenpolymer als ein im wesentlichen lineares Gesamtpolymer mit den folgenden Eigenschaften beschrieben werden:

5

- a) durchschnittlich 0,01 bis 3 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome,
- b) ein Schmelzindexverhältnis, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$,
- c) eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,5 bis 2,5, und
- d) einen einfachen DTA-Schmelzpunkt zwischen -30°C und 150°C .

10

Die neuen Ethylenpolymere, insbesondere die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere, besitzen auch einen Verarbeitungsindex (VI) von weniger oder gleich 70% des VI für ein lineares Ethylenpolymer mit ungefähr denselben I_2 , M_w/M_n und Dichte ($\pm 10\%$) wie das neue Ethylenpolymer.

15

Zusammensetzungen, die das neue Ethylenpolymer und mindestens ein anderes natürliches oder synthetisches Polymer enthalten, fallen ebenfalls in den Bereich dieser Erfindung.

Elastische, im wesentlichen lineare Ethylenpolymere, die Ethylenhomopolymere oder ein Interpolymer von Ethylen mit wenigstens einem C_3 - C_{20} alpha-Olefin-Copolymer enthalten, sind besonders bevorzugt.

Abbildung 1 ist eine schematische Darstellung eines Polymerisationsverfahrens, welches zur Herstellung der erfindungsgemässen Polymeren geeignet ist.

20

Abbildung 2 stellt die Beziehung zwischen I_{10}/I_2 und M_w/M_n für zwei Beispiele der Erfindung und einige Vergleichsbeispiele dar.

Abbildung 3 stellt die Beziehung zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit für ein beschriebenes Beispiel der Erfindung und ein Vergleichsbeispiel dar.

25

Abbildung 4 stellt die Beziehung zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit für ein beschriebenes Beispiel der Erfindung und ein Vergleichsbeispiel dar.

Abbildung 5 illustriert die Beziehung zwischen Schweissnahtfestigkeit und Siegeltemperatur für Folien, welche aus beschriebenen Beispielen der Erfindung und Vergleichsbeispielen hergestellt worden ist.

30

Abbildung 6 stellt dynamische Scherviskositätsdaten für ein elastisches, im wesentlichen lineares Ethylenpolymer der vorliegenden Erfindung und für ein vergleichbares lineares Polymer, welches mittels Single-Site-Katalysatortechnik hergestellt worden ist, graphisch dar.

Abbildung 7 stellt das I_{10}/I_2 -Verhältnis als Funktion der Ethylenkonzentration im Polymerisationsreaktor für im wesentlichen lineare Ethylen/Propen-Copolymere der vorliegenden Erfindung graphisch dar.

Abbildung 8 stellt die Schmelzkurven für ein vergleichbares Polymer, welches nach USP 5 218 071 (Mitsui) hergestellt wurde, graphisch dar.

35

Abbildung 9 stellt die Struktureigenschaften eines traditionellen, heterogenen Ziegler-polymerisierten LLDPE-Copolymeren, eines hochverzweigten, radikal- und hochdruckpolymerisierten LDPE, und eines neuen, im wesentlichen linearen Ethylen/alpha-Olefin-Copolymeren dieser Erfindung graphisch dar.

40

Der hier benutzte Begriff linear bedeutet, dass das Ethylenpolymer keine langkettigen Verzweigungen besitzt. Das heisst, die Polymerketten, die die Masse des linearen Ethylenpolymers ausmachen, sind durch die Abwesenheit von langkettigen Verzweigungen charakterisiert, wie z.B. die traditionellen, linearen Polyethylenpolymere niedriger Dichte oder die linearen Polyethylenpolymere hoher Dichte wie sie beim Ziegler-Polymerisationsprozess entstehen (z.B. USP 4 076 698 (Anderson et al.)), manchmal heterogene Polymere genannt. Der Begriff linear ist nicht anzuwenden auf verzweigte Hochdruck-Polyethylen-Gesamtpolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, oder Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere, welche, wie den Fachleuten bekannt ist, zahlreiche langkettige Verzweigungen aufweisen. Der Begriff linear bezieht sich auch auf Polymere, manchmal homogene Polymere genannt, welche durch Polymerisationsprozesse hergestellt werden, die zu einer gleichmässigen Verzweigungsverteilung führen, einschliesslich enger MGW (z.B. ungefähr 2), und die unter Verwendung von Single-Site-Katalysatoren hergestellt werden. Solch gleichmässig verzweigte oder homogene Polymere umfassen auch solche, wie sie in USP 3 645 992 (Elston) beschrieben sind und solche, wie sie durch Single-Site-Katalyse in einem Chargenreaktor mit relativ hohen Ethylenkonzentrationen (wie in U.S. Patent 5 026 798 (Canich) oder in U.S. Patent 5 055 438 (Canich) beschrieben) oder solche, die mit «Constrained-Geometry»-Katalysatoren in einem Chargenreaktor ebenfalls mit relativ hoher Olefin-Konzentrationen hergestellt werden (wie in U.S. Patent 5 064 802 (Stevens et al.) oder in EP 0 416 815 A2 (Stevens et al.) beschrieben). Die gleichmässig verzweigten/homogenen Polymere sind solche Polymere, in denen das Comonomer innerhalb eines gegebenen Interpolymereleküls oder einer gegebenen Interpolymerkette statistisch verteilt ist, und wobei im wesentlichen alle Interpolymereleküle das gleiche Ethylen/Comonomer-Verhältnis innerhalb des Interpolymers besitzen, aber diese Polymere ebenfalls eine Abwesenheit von langkettigen Verzweigungen aufweisen, worüber z.B. Exxon Chemical in seinem Tappi Journal Bericht vom Februar 1992 informiert hat. Abbildung 9 zeigt als Beispiel die Strukturunterschiede zwischen konventionellem heterogen-verzweigtem LLDPE, homogen-verzweigtem linearem LLDPE, hochverzweigtem Hochdruck Radikal-LDPE, und dem erfindungsgemässen homogen verzweigten, im wesentlichen linearen Ethylenpolymeren.

50

55

60

65

Der hier benutzte Begriff im wesentlichen linear bedeutet, dass das Gesamtpolymer im Durchschnitt mit 0,01 langkettigen Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatomen (inklusive Hauptketten und Ver-

zweigungs-Kohlenstoffatome) bis zu 3 langkettigen Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatomen substituiert ist. Bevorzugt werden Polymere im Bereich von 0,01 langkettigen Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatomen bis zu 1 langkettigen Verzweigung/1000 Gesamtkohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt die im Bereich von 0,05 langkettigen Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatomen bis zu 1 langkettigen Verzweigung/1000 Gesamtkohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt die im Bereich von 0,3 langkettigen Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatomen bis zu 1 langkettigen Verzweigung/1000 Gesamtkohlenstoffatomen.

Wie hier benutzt, bezieht sich der Begriff «Hauptkette» auf ein bestimmtes Molekül, und der Begriff Polymer oder Gesamtpolymer im konventionellen Sinn auf das Polymer, wie es in einem Reaktor gebildet wird. Damit das Polymer ein im wesentlichen lineares Polymer sein kann, muss das Polymer mindestens so viele Moleküle mit langkettiger Verzweigung aufweisen, dass die durchschnittliche langkettige Verzweigung im Gesamtpolymer wenigstens einem Durchschnitt von 0,01/1000 Gesamtkohlenstoffatomen entspricht.

Der Begriff Gesamt-Polymer bezieht sich auf ein Polymer, welches durch einen Polymerisationsprozess entsteht, und für die im wesentlichen linearen Polymere umfasst er sowohl Moleküle ohne langkettige Verzweigung als auch Moleküle mit langkettiger Verzweigung. Das Gesamtpolymer umfasst daher alle Moleküle, die während einer Polymerisation entstehen. Es versteht sich, dass bei im wesentlichen linearen Polymeren nicht alle Moleküle langkettig verzweigt sind, dass aber ausreichend viele davon vorhanden sind, so dass der durchschnittliche Gehalt des Gesamtpolymeres an langkettiger Verzweigung die Schmelzrheologie (d.h. die Schmelzenbrücheigenschaften) positiv beeinflusst.

Langkettige Verzweigung (LCB) ist hier definiert als eine Kettenlänge, die wenigstens so lang ist wie die Anzahl der Kohlenstoffatome im Comonomer weniger ein (1) Kohlenstoffatom, während eine kurz-kettige Verzweigung (SCB) hier definiert ist als eine Kettenlänge mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen im Rest des Comonomers, nachdem es in die Hauptkette des Polymermoleküls eingebaut worden ist. Beispielsweise hat ein im wesentlichen lineares Ethylen/1-Octen-Polymer Hauptketten mit langkettigen Verzweigungen von mindestens sieben (7) Kohlenstoffatomen Länge, aber auch kurz-kettige Verzweigungen mit nur sechs (6) Kohlenstoffatomen Länge.

Langkettige Verzweigungen können von kurz-kettigen Verzweigungen mittels ^{13}C -Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) unterschieden werden und können in begrenztem Masse, zum Beispiel für Ethylenhomopolymere, nach der Methode von Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), S. 285–297) quantifiziert werden. Allerdings kann in der Praxis die gegenwärtige ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Länge einer langkettigen Verzweigung, die mehr als sechs (6) Kohlenstoffatome besitzt, nicht bestimmen, und daher kann diese analytische Technik eine Seitenkette mit sieben (7) Kohlenstoffatomen von einer Seitenkette mit sieben (7) Kohlenstoffatomen nicht unterscheiden. Die langkettige Verzweigung kann etwa von derselben Länge wie die Hauptkette sein.

US Patent 4 500 648 lehrt, dass die Frequenz der langkettigen Verzweigung (LCB) durch die Gleichung $\text{LCB} = b/M_w$ beschrieben werden kann, wobei b die gewichtsmittlere Anzahl von langen Seitenketten pro Molekül und M_w das gewichtsmittlere Molekulargewicht darstellen. Die durchschnittlichen Molekulargewichte und langkettigen Verzweigungscharakteristiken werden durch Gelpermeationschromatographie und auf Viskositätsmessungen beruhenden Methoden bestimmt.

Ähnlich zu den traditionellen homogenen Polymeren besitzen die im wesentlichen linearen Ethylen/ α -Olefin-Copolymere der vorliegenden Erfindung nur einen einzigen Schmelzpunkt, im Gegensatz zu den traditionellen Ziegler-polymerisierten, heterogenen linearen Ethylen/ α -Olefin-Copolymeren, welche zwei oder mehr Schmelzpunkte besitzen (bestimmbar durch Differenzthermoanalyse (DTA)). Ethylenpolymere der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls durch einen einzigen DTA-Schmelzpunkt zwischen -30 und 150°C charakterisiert. Allerdings kann bei solchen Polymeren, die eine Dichte von $0,875$ g/cm^3 bis $0,91$ g/cm^3 besitzen, der einfache Schmelzpunkt in Abhängigkeit von der Empfindlichkeit der Messausrüstung eine Schulter oder einen Buckel auf der niedrigen Seite des Schmelzpeaks (d.h. unter dem Schmelzpunkt) zeigen, welcher weniger als 12%, typischerweise weniger als 9%, und noch typischer weniger als 6% der Gesamtschmelzwärme des Polymers ausmacht. Dieses Artefakt stammt von Interpolymer-Kettenvariationen, und kann dadurch, dass die Steigung des einfachen Schmelzpeaks sich innerhalb der Schmelzregion des Artefakts monoton verändert, abgegrenzt werden. Ein solches Artefakt tritt gegenüber dem Schmelzpunkt des einfachen Schmelzpeaks innerhalb einer Schmelzpunktdifferenz von 34°C , typischerweise von 27°C , und noch typischer von 20°C auf. Der einfache Schmelzpeak wird mit einem Differentialkalorimeter bestimmt, welches mit Indium und deionisiertem Wasser geeicht wird. Die Methode umfasst Probengrößen von etwa 5–7 mg, eine erste Heizperiode bis zu einer Temperatur von etwa 150°C , welche für etwa 4 Minuten gehalten wird, ein Abkühlen mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zu einer Temperatur von 30°C , welche für 3 Minuten gehalten wird, und ein Aufheizen mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zu 150°C in einer zweiten Heizphase zur Bestimmung der Wärmeflusskurve in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Gesamtschmelzwärme des Polymers wird aus der Fläche unter der Kurve bestimmt. Die dem Artefakt zukommende Schmelzwärme kann, falls vorhanden, unter Benutzung einer analytischen Waage und mit Hilfe von Gewichtsprozentberechnungen bestimmt werden.

Abbildung 8 zeigt die Schmelzkurven für ein erfindungsgemässes Polymer und ein Vergleichspolymer wie in USP 5 218 071 (Mitsui) beschrieben. Es ist ersichtlich, dass das Vergleichspolymer zwei Schmelzpeaks besitzt (wobei der höhere Schmelzpeak eine Schulter an seiner hohen Seite, d.h. über

dem zweiten Schmelzpunkt, hat), und dies zeigt die Gegenwart von zwei unterschiedlichen Polymeren an (im Unterschied zur Schmelzkurve des erfindungsgemässen Polymeren, welche nur einen Schmelzpeak besitzt).

Der SCBDI (Short Chain Branch Distribution Index, Verteilungsindex kurzkettiger Verzweigung) oder CDBI (Composition Distribution Branch Index, Verzweigungsindex der Zusammensetzungsverteilung) ist definiert als das Gew.-% derjenigen Polymermoleküle, die einen Comonomeranteil innerhalb von 50% des mittleren totalen molaren Comonomeranteils besitzen. Der CDBI eines Polymeren kann leicht aus Daten berechnet werden, die mit bekannten Techniken, ermittelt werden können, wie z.B. durch Eluierfraktionierung mit ansteigender Temperatur (hier als TREF (temperature rising elution fractionation) abgekürzt) wie z.B. in Wild et al. Journal of Polymer Science. Poly. Pvs. Ed., Vol. 20, S. 441 (1982), oder im US Patent 4 798 081 beschrieben ist. Der SCBDI oder CDBI für die im wesentlichen linearen Ethylen-Polymeren der vorliegenden Erfindung ist typischerweise grösser als 30%, vorzugsweise grösser als 50%, besonders bevorzugt grösser als 80%, und insbesondere grösser als 90%.

Die «Schmelzspannung» wird in Verbindung mit dem Schmelzindexmessgerät durch einen speziell entwickelten Abzugsmechanismus gemessen. Die Schmelzspannung ist dabei diejenige Belastung, der das Extrudat oder Filament ausgesetzt ist, während es über den Abzug auf eine zwei zollstarke Trommel gleitet, welche sich mit der Standardgeschwindigkeit von 30 rpm (Umdrehungen pro Minute) dreht. Die Schmelzspannungsmessung hat Ähnlichkeiten zum «Schmelzspannungstester», der von Toyoseiki hergestellt wird und auf den Seiten 250 bis 251 in «Rheometers for Molten Plastics» von John Dealy beschrieben ist, verlegt von Van Nostrand Reinhold Co. (1982). Die Schmelzspannung dieser neuen Polymere ist ebenfalls erstaunlich gut, beispielsweise bis zu 2 Gramm oder höher. Die Schmelzspannung der neuen, im wesentlichen linearen Ethylen-Interpolymere der vorliegenden Erfindung, insbesondere derjenigen, die eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung (d.h. ein M_w/M_n -Verhältnis von 1,5 bis 2,5) besitzen, ist typischerweise mindestens 5%, aber unter Umständen bis zu 60% grösser als die Schmelzspannung eines konventionellen linearen Ethylen-Interpolymers, dessen Schmelzindex, Polydispersität und Dichte jeweils mit der des im wesentlichen linearen Ethylen-Polymeren ($\pm 10\%$) übereinstimmen.

Ein aussergewöhnliches Merkmal der beanspruchten Polymere ist deren sehr unerwartete Fliesseigenschaft, wobei der I_{10}/I_2 -Wert im wesentlichen unabhängig vom Polydispersitätsindex (d.h. M_w/M_n) ist. Dies steht im Gegensatz zu konventionellen Zieglerpolymerisierten heterogenen Ethylenpolymeren und zu konventionellen, durch einen Single-Site-Katalysator polymerisierten, homogenen Ethylenpolymeren, welche rheologische Eigenschaften besitzen, bei denen der I_{10}/I_2 -Wert anwächst, wenn der Polydispersitätsindex anwächst.

Die Dichte der reinen Ethylen- oder im wesentlichen linearen Ethylenpolymere der vorliegenden Erfindung, d.h. Polymere ohne anorganische Füllstoffe und mit nicht mehr als 20 ppm Aluminium von Katalysatorrückständen, wird in Übereinstimmung mit ASTM D-792 gemessen. Die Ethylen- oder im wesentlichen linearen Ethylenpolymere sind kristallin und/oder teilkristallin, normalerweise fest bei Raumtemperatur, und können unter Normalbedingungen oder bei Temperaturen, die mittels Kühlwasser erreicht werden können, granuliert werden. Beispielsweise ist ein neues, im wesentlichen lineares Ethylen/1-Octen-Copolymer mit einer Dichte von $0,865 \text{ g/cm}^3$ bei Raumtemperatur ungefähr 10% kristallin. Die Mindestdichte ist typischerweise wenigstens $0,865 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise wenigstens $0,870 \text{ g/cm}^3$, und besonders bevorzugt wenigstens $0,900 \text{ g/cm}^3$. Die maximale Dichte ist typischerweise nicht grösser als $0,970 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt nicht grösser als $0,940 \text{ g/cm}^3$, und besonders bevorzugt nicht grösser als $0,92 \text{ g/cm}^3$.

Das Molekulargewicht der Ethylen- oder im wesentlichen linearen Ethylen/alpha-Olefin-Ethylenpolymere der vorliegenden Erfindung kann durch eine bequeme Schmelzindexbestimmung nach ASTM D-1238, Bedingung 190C/2.16 kg (früher bekannt als Bedingung (E) und weiterhin bekannt als 12) angezeigt werden. Der Schmelzindex ist zum Molekulargewicht des Polymeren umgekehrt proportional. Je höher also das Molekulargewicht, desto niedriger ist demnach der Schmelzindex, obwohl diese Beziehung nicht linear ist. Der Schmelzindex für die Ethylen- oder im wesentlichen linearen Ethylen/alpha-Olefin-Ethylenpolymere, die hier gebraucht werden, liegt im allgemeinen im Bereich von $0,01 \text{ g}/10 \text{ min}$ bis $1000 \text{ g}/10 \text{ min}$, vorzugsweise im Bereich von $0,01 \text{ g}/10 \text{ min}$ bis $100 \text{ g}/10 \text{ min}$, besonders bevorzugt von $0,01 \text{ g}/10 \text{ min}$ bis $10 \text{ g}/10 \text{ min}$ befindet.

Ein weiteres für die Charakterisierung des Molekulargewichts der im wesentlichen linearen Ethylenpolymere nützlich Mass kann durch eine bequeme Schmelzindexbestimmung nach ASTM D-1238, Bedingung 190°C/10 kg (früher bekannt als Bedingung (N) und weiterhin bekannt als I_{10}), angezeigt werden. Das Verhältnis dieser zwei Schmelzindexgrössen ist das Schmelzflussverhältnis und wird als I_{10}/I_2 bezeichnet. Für die im wesentlichen linearen Ethylen/alpha-Olefin Polymere der vorliegenden Erfindung zeigt das I_{10}/I_2 -Verhältnis den Grad der langkettigen Verzweigung an, d.h. je höher das I_{10}/I_2 -Verhältnis, desto mehr langkettige Verzweigungen enthält das entsprechende Polymer. Im allgemeinen beträgt das I_{10}/I_2 -Verhältnis der im wesentlichen linearen Ethylen/alpha-Olefin-Polymeren mindestens 5,63, vorzugsweise mindestens 7, besonders bevorzugt mindestens 8, und insbesondere mindestens 9 oder mehr. Die einzigen Beschränkungen bezüglich des maximalen I_{10}/I_2 -Verhältnisses sind praktische Erwägungen wie Ökonomie, Polymerisationskinetik, usw., aber üblicherweise übersteigt das I_{10}/I_2 -Verhältnis nicht 20, und vorzugsweise übersteigt es nicht 15.

Antioxidantien (z.B. gehinderte Phenole (z.B. das von Ciba Geigy Corp. hergestellte Irganox™ 1010), Phosphite (z.B. das von Ciba Geigy Corp. hergestellte Irgafos™168)), werden vorzugsweise zugefügt, um das Polymer während der verschiedenen Stufen der Wärmebehandlung wie Granulierung, Formung, Extrusion und Analyseverfahren vor Zersetzung zu schützen. Andere Additive, die speziellen funktionellen Bedürfnissen dienen, umfassen Haftadditive, z.B. PIB, Antiblockmittel, Gleitschutzmittel, Pigmente und Füllstoffe. Zusätze, die während des Prozesses beigegeben werden, wie z.B. Calciumstearat, Wasser, usw., werden gegebenenfalls auch für andere Zwecke wie z.B. die Desaktivierung von Katalysatorrückständen gebraucht. Es ist jedoch unnötig, Peroxid zu den neuen Polymeren zuzugeben, damit die Polymere einen von der MWD und den Schmelzenbrucheigenschaften unabhängigen I_{10}/I_2 -Wert aufweisen.

Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung

Die Proben des gesamten Interpolymerproduktes und der individuellen Interpolymere werden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) auf einer Waters 150°C Hochtemperatur-Chromatographieeinheit analysiert, die mit drei hintereinandergeschalteten Mischbett-GPC-Säulen mit linearem Elutionsverhalten ausgestattet ist (erhältlich von Polymer Laboratories) und bei einer Systemtemperatur von 140°C arbeiten. Das Lösungsmittel ist 1,2,4-Trichlorbenzol, welches benutzt wird, um 0,3 Gew.-% Lösungen der Proben für die Injektion zuzubereiten. Die Fließrate beträgt 1,0 ml/min und das Injektionsvolumen 200 µl.

Die Molekulargewichtsverteilung wird mit Hilfe von Eich-Polystyrolen mit enger Molekulargewichtsverteilung (erhältlich von Polymer Laboratories) und ihrer entsprechenden Elutionsvolumina ermittelt. Die für die Polyethylene äquivalenten Molekulargewichte werden unter Verwendung der entsprechenden Mark-Houwink-Koeffizienten für Polyethylen und Polystyrol (wie von Williams und Ward in Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Bd. 6, 621 (1968) beschrieben) und der folgenden Gleichung bestimmt:

$$M_{\text{Polyethylen}} = a \cdot (M_{\text{Polystyrol}})^b.$$

In dieser Gleichung betragen die Werte für Polyethylen und Polystyrol in 1,2,4-Trichlorbenzol $a = 0,4316$ und $b = 1,0$. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w wird in der üblichen Art und Weise nach der folgenden Formel berechnet: $M_w = \sum w_i \cdot M_i$, wobei w_i und M_i für die jeweilige Gewichtsfraction und das jeweilige Molekulargewicht der i -ten, von der GPC-Säule eluierten Fraction stehen.

Die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) der im wesentlichen linearen Ethylenpolymere der vorliegenden Erfindung ist im allgemeinen kleiner als 5, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 2,5, und insbesondere im Bereich von 1,7 bis 2,3.

Bestimmung des Verarbeitungsindex

Der «rheologische Verarbeitungsindex» (VI) ist die scheinbare Viskosität eines Polymeren (in kPoise) und wird mit einem Gasextruder-Rheometer (GER) gemessen. Der GER ist von M. Shida, R.N. Shroff und L.V. Cancio in Polym. Eng. Sci., Bd. 17, Nr. 11, S. 770 (1977) und von John Dealy in Rheometers for Molten Plastics, verlegt 1982 von Van Nostrand Reinhold Co., auf den Seiten 97–99 beschrieben worden. Der Verarbeitungsindex wird bei einer Temperatur von 190°C und einem Stickstoffdruck von 17,3 MPa (2500 psig), unter Verwendung einer Düse mit einem Längen/Durchmesser-Verhältnis von 20:1, einem Durchmesser von 0,752 mm (0,0296 Zoll) (für schnell fließende Polymere, z.B. solchen mit einem Schmelzindex von 50–100 oder höher, wird ein Düsendurchmesser von 0,363 mm (0,0143 Zoll) vorgezogen), und einem Eintrittswinkel von 180° bestimmt. Der GER-Verarbeitungsindex wird in Millipoise-Einheiten nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$VI = 2,15 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2 / (1000 \times \text{Schergeschwindigkeit}),$$

wobei $2,15 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$ die Schubspannung (bei 2500 psig) ist, und mit der Schergeschwindigkeit die Schergeschwindigkeit an der Wand gemeint ist, wie sie durch folgende Gleichung dargestellt wird: $32 Q' / (60 \text{ s/min})(0,745)(\text{Durchmesser} \times 2,54 \text{ cm/Zoll})^3$, wobei: Q' für die Extruderrate (g/min) steht, 0,745 die Schmelzedichte von Polyethylen (g/cm^3) ist, und mit Durchmesser der Öffnungsdurchmesser der Kapillare (Zoll) gemeint ist.

Der VI ist die scheinbare Viskosität eines Materials, die bei einer scheinbaren Schubspannung von $2,15 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$ gemessen wird.

Der VI für die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere (oder Ethylen/alpha-Olefin-Copolymere oder Interpolymere) ist kleiner oder gleich 70% des VIs eines konventionellen linearen Ethylenpolymers (oder Ethylen/alpha-Olefin-Copolymers oder-Interpolymers), dessen I_2 , M_w/M_n und Dichte denen eines im wesentlichen linearen Ethylenpolymers ($\pm 10\%$) entsprechen.

Eine graphische Darstellung der scheinbaren Schubspannung in Abhängigkeit von der scheinbaren Schergeschwindigkeit dient dazu, Schmelzenbruchphänomene über einen Stickstoffdruckbereich von

36,3 MPa bis 3,55 MPa (5250 bis 500 psig) zu erkennen, wobei der oben beschriebene Düsen- oder GER-Test benutzt wird. Nach Ramamurthy, *Journal of Rheology*, 30(2), 337–357, 1986, können die beobachteten Extrudatunregelmässigkeiten ab einer bestimmten kritischen Flieβrate grob in zwei Haupttypen gegliedert werden: Oberflächenschmelzenbruch und grober Schmelzenbruch.

5 Oberflächenschmelzenbruch tritt unter scheinbar stetigen Flieβbedingungen auf und kann im Detail vom Verlust des Spiegelglanzes bis zur ernsthafteren Form der Haifischhaut reichen. Soweit es die vorliegende Offenlegung betrifft, ist der Beginn von Oberflächenschmelzenbruch durch einen beginnenden Glanzverlustes des Extrudats charakterisiert, wobei die Oberflächenrauheit des Extrudats allerdings nur mit einer 40fachen Vergösserung wahrgenommen werden kann. Für die im wesentlichen linearen Polymere ist die kritische Schergeschwindigkeit beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch mindestens 50% grösser als die kritische Schergeschwindigkeit beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch für ein lineares Ethylenpolymer mit etwa den gleichen I_2 und M_w/M_n -Werten. Die kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch für die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise grösser als $2,8 \times 10^6$ Dyn/cm².

10 Grober Schmelzenbruch entsteht bei un stetigen Flieβbedingungen und reicht im Detail von regelmässigen (wechselweise rau und glatt, spiralförmig, usw.) bis zu unregelmässigen Verwerfungen. Für kommerzielle Akzeptanz (z.B. bei Blasfolienprodukten) sollten die Oberflächendefekte, falls überhaupt vorhanden, minimal sein. Die Begriffe kritische Schergeschwindigkeit beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch (EOS) und kritische Schubspannung beim Einsetzen von grobem Schmelzenbruch (EGS) werden hier verwendet auf der Basis von Oberflächenrauheits- und Formänderungen des Extrudats, während es von einem GER extrudiert wird. Die kritische Schubspannung beim Einsetzen von grobem Schmelzenbruch für die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise grösser als 4×10^6 Dyn/cm².

15 Für die Bestimmung des Verarbeitungsindex und des GER Schmelzenbruches werden die neuen Ethylen- und im wesentlichen linearen Ethylenopolymere ohne anorganische Füllstoffe getestet, und sie enthalten nicht mehr als 20 ppm Aluminium aus Katalysatorrückständen. Allerdings enthalten die neuen Ethylenpolymere und im wesentlichen linearen Ethylen-Copolymere für die Verarbeitungsindex- und Schmelzenbruchtests Antioxidantien wie Phenole, gehinderte Phenole, Phosphite oder Phosphonite, vorzugsweise eine Kombination aus einem Phenol oder einem gehinderten Phenol und einem Phosphit oder Phosphonit.

Der «Constrained-Geometry» Katalysator

35 Für die hier beschriebene Nutzung geeignete «Constrained-Geometry» Katalysatoren sind vorzugsweise Katalysatoren mit solcher Geometrie, wie sie in den U.S. Patentanmeldungen mit den Anmelde-nummern: 545 403, eingereicht am 3. Juli 1990; 758 654, eingereicht am 12. September, 1991; 758 660, eingereicht am 12. September 1991, und 720 041, eingereicht am 24. Juni 1991, beschrieben worden sind. Die Olefinpolymerisationskatalysatoren auf Monocyclopentadienyl-Übergangsmetall-Basis, die in USP 5 026 798 beschrieben worden sind, sind vermutlich ebenfalls geeignet, die erfindungsgemässen Polymere herzustellen, solange die Polymerisationsbedingungen im wesentlichen mit den hier beschriebenen übereinstimmen.

40 Die oben erwähnten Katalysatoren können weiterhin beschrieben werden als Metallkoordinationskomplexe, welche ein Metall der Gruppen 3–10 oder der Lanthanidenreihe des Periodensystems der Elemente enthalten, sowie ein Strukturteil mit delokalisierten π -Bindungen, welches einen Substituenten trägt, der eine Spannung induziert, wobei besagter Komplex eine gespannte Geometrie um das Metallatom dergestalt besitzt, dass der Winkel am Metallatom zwischen dem Massenschwerpunkt des substituierten, delokalisierten π -Systems und dem Zentrum von mindestens einem verbleibenden Substituenten kleiner ist als der entsprechende Winkel in einem ähnlichen Komplex mit einem ähnlichen π -Bindungssystem, aber ohne den spannungsinduzierenden Substituenten, und weiterhin, dass für solche Komplexe mit mehr als nur einem delokalisierten, substituierten π -Bindungssystem pro Metallatom des Komplexes nur eins davon ein zyklisches, delokalisiertes, substituiertes π -Bindungssystem ist. Der Katalysator enthält weiterhin einen aktivierenden Co-Katalysator.

Bevorzugte Katalysatorkomplexe entsprechen der Formel:

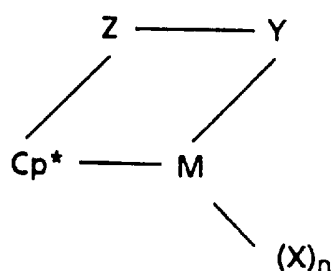
55

60

65

5

10



wobei:

M ein Metall der Gruppen 3–10 oder der Lanthanidenreihe des Periodensystems der Elemente ist;

15

Cp* eine Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, die durch einen η^5 -Bindungsmechanismus mit M verknüpft ist;

Z ein Strukturteil ist, der Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und gegebenenfalls Schwefel oder Sauerstoff enthält, wobei dieser Strukturteil bis zu 20 Nichtwasserstoffatomen enthalten kann, und Cp* und Z gegebenenfalls zusammen ein geschlossenes Ringsystem bilden können;

20

X bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander eine anionische oder neutrale Lewisbasen-Liganden-Gruppe sein kann, die bis zu 30 Nichtwasserstoffatome enthalten kann;

n 0, 1, 2, 3 oder 4 und um 2 niedriger als die Wertigkeit von M; und

25

Y eine anionische oder nicht ionische, an Z und M gebundene Ligandengruppe ist, die Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel und bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthält, wobei gegebenenfalls Y und Z zusammen ein geschlossenes Ringsystem bilden können.

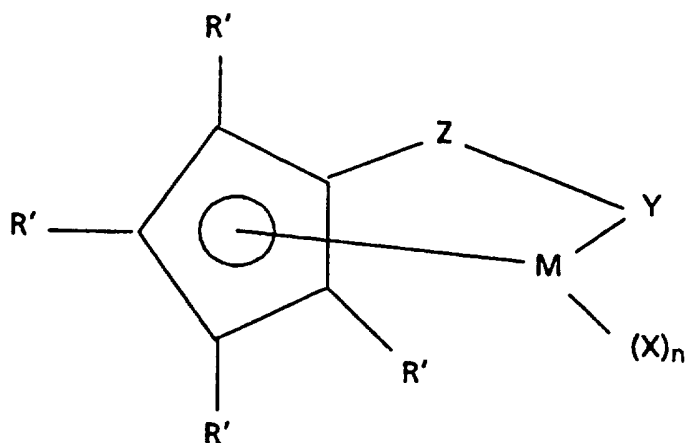
Vorzugsweise entsprechen solche Komplexe der Formel:

30

35

40

45



wobei:

R' bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Cyano, Halogen oder Kombinationen davon besteht, und bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthalten kann;

50

X bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Hydrid, Halogen, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Aryloxy, Alkoxy, Amid, Siloxy, neutralen Lewisbasen-Liganden und Kombinationen davon besteht, und bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthalten kann;

Y –O–, –S–, –NR*–, –PR*–, oder ein neutraler Zweielektronendonorigand ist und aus einer Gruppe gewählt wird, die aus OR*, SR*, NR*₂ oder PR*₂ besteht;

55

M wie oben definiert ist; und

Z SiR*₂, CR*₂, SiR*₂ SiR*₂, CR*₂ CR*₂, CR* = CR*, CR*₂ SiR*₂, GeR*₂, BR*, BR*₂ bedeutet; wobei

R* bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Silyl-, halogenierten Alkyl- und halogenierten Arylgruppen besteht, welche bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthalten können, sowie Kombinationen davon, oder zwei oder mehr R*-Gruppen von Y, Z oder von Y und Z ein geschlossenes Ringsystem bilden; und n 1 oder 2 ist.

60

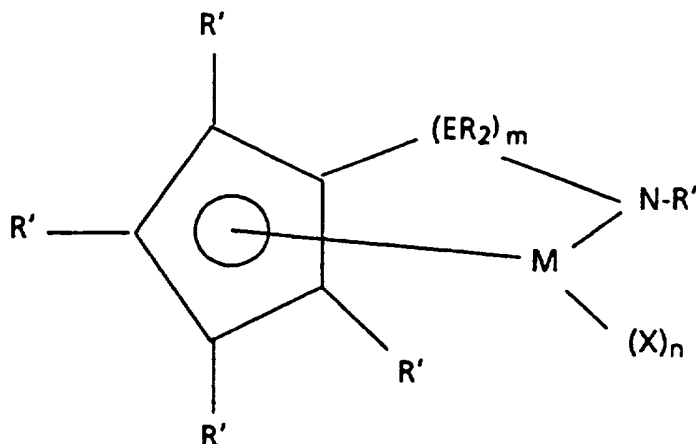
Es ist zu beachten, dass wenn Formel I und die folgenden Formeln eine zyklische Struktur für die Katalysatoren zeigen, die Bindung zwischen M und Y für den Fall, dass Y ein neutraler Zweielektronendonorigand-Ligand ist, genauer als eine kovalente Koordinationsbindung bezeichnet werden sollte. Es wird weiterhin angemerkt, dass der Komplex aus einem Dimer oder einem höheren Oligomer bestehen kann.

65

Weiterhin ist es vorzuziehen, dass wenigstens einer der R', Z, oder R*-Liganden eine Elektronendo-

nor-Teilstruktur ist. Es ist daher sehr bevorzugt, dass Y eine Stickstoff- oder Phosphor-enthaltende Gruppe der Formel $-N(R)-$ oder $-P(R)-$ mit $R = C_{1-10}$ Alkyl oder Aryl, d.h. eine Amido- oder Phosphidogruppe ist.

Die am meisten bevorzugten Komplexverbindungen sind Amidosilan- oder Amidoalkandiylverbindungen der Formel:



wobei:

M Titan, Zirkon oder Hafnium ist, welches durch einen η^5 -Bindungsmechanismus an eine Cyclopentadienylgruppe gebunden ist;

R' bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Wasserstoff, Silyl, Alkyl, Aryl und Kombinationen davon besteht, und bis zu 10 Kohlenstoff- oder Siliziumatome enthalten kann;

E Silizium oder Kohlenstoff repräsentiert;

X bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander Hydrid, Halogen, Alkyl, Aryl, Aryloxy oder Alkoxy mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen ist;

m 1 oder 2; und

n 1 oder 2 ist.

Beispiele für die am meisten bevorzugten Metallkoordinationsverbindungen sind Verbindungen, in denen R' an der Amidogruppe Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, (inklusive Isomeren), Norbornyl, Benzyl, Phenyl, usw., bedeutet; die Cyclopentadienylgruppe Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Fluorenyl, Octahydrofluorenyl, usw., bedeutet; R' bei den vorausgehenden Cyclopentadienylgruppen jedesmal Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, (inklusive Isomeren), Norbornyl, Benzyl, Phenyl, usw., bedeutet; und X Chloro, Bromo, Iodo, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, (inklusive Isomeren), Norbornyl, Benzyl, Phenyl, usw., bedeutet. Spezielle Verbindungen sind beispielsweise: (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-(tert-butylamido)-zirkoniumdichlorid, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-(tert-butylamido)-titaniumdichlorid, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-(methylamido)-zirkoniumdichlorid, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-(methylamido)-titaniumdichlorid, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-methylene-(ethylamido)-dichlor-titan, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dibenzylsilan-(tert-butylamido)-dibenzyl-zirkon, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilan-(benzylamido)-titaniumdichlorid, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilan-(phenylphosphido)-dibenzylzirkon, und (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilan-(tert-butylamido)-dimethyltitan.

Die Komplexe können hergestellt werden, indem man ein Derivat eines Metalls, M, und ein Grignard- oder Gruppe 1-Metallderivat der Cyclopentadienylverbindung in einem Lösungsmittel zusammenbringt und das Salznebenprodukt abtrennt. Für die Herstellung des Metallkomplexes geeignete Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Flüssigkeiten wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, usw., bzw. Mischungen daraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform hat die Metallverbindung die Formel MX_{n+1} , d.h. M befindet sich in einer niedrigeren Oxidationsstufe als in der entsprechenden Verbindung, MX_{n+2} , und der Oxidationsstufe von M im gewünschten Endkomplex. Ein nichtinterferierendes Oxidationsmittel kann anschliessend benutzt werden, um die Oxidationsstufe des Metalls anzuheben. Die Oxidation wird erreicht, indem einfach die Reaktanden unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln und unter Reaktionsbedingungen, die bei der Herstellung des Komplexes selbst benutzt werden, in Kontakt gebracht werden. Mit dem Begriff nichtinterferierendes Oxidationsmittel ist eine Verbindung gemeint, die ein ausreichendes Oxidationspotential besitzt, um die Oxidationsstufe des Metalls anzuheben, ohne die gewünschte

Komplexbildung oder den anschliessenden Polymerisationsprozess zu stören. Ein besonders geeignetes nichtinterferierendes Oxidationsmittel ist AgCl oder eine organische Halogenverbindung wie z.B. Methylenchlorid. Die vorweggenannten Techniken werden in U.S. Patentanmeldungen mit den Anmeldenummern 545 403, eingereicht am 3. Juli, 1990, und 702 475, eingereicht am 20. Mai, 1991, beschrieben.

5 Ausserdem können die Komplexe hergestellt werden entsprechend der Lehre in der hängigen Patentanmeldung mit der US Anmeldeungsnummer 778, 433, betitelt Preparation of Metal Coordination Complex (I), eingereicht am 15. Oktober 1991 unter den Namen von Peter Nickias und David Wilson, und der hängigen Patentanmeldung mit der US Anmeldeungsnummer 778, 432, betitelt «Preparation of Metal Coordination Complex (II)», eingereicht am 15. Oktober 1991 unter den Namen von Peter Nickias und David Devore, sowie den daraus resultierenden Patenten.

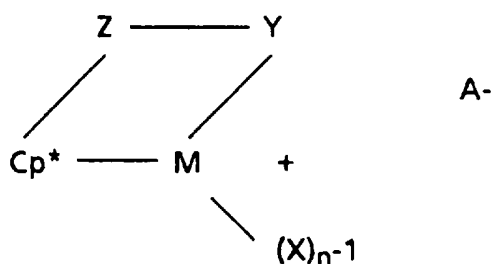
Für den hier beschriebenen Gebrauch geeignete Co-Katalysatoren umfassen polymere oder oligomere Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxane, sowie inerte, kompatible, nichtkoordinierende, ionenbildende Verbindungen. Sogenanntes modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO) kann ebenfalls als Co-Katalysator benutzt werden. Eine Technik, die zur Herstellung solcher modifizierter Aluminoxane geeignet ist, ist in USP 5 041 584 offengelegt. Aluminoxane können auch hergestellt werden wie in USP 5 218 071, 5 086 024, 5 041 585, 5 041 583, 5 015 749, 4 960 878 und 4 544 762 offengelegt. Wenn Aluminoxane, inklusive modifizierte Methylaluminoxane, bei der Polymerisation benutzt werden, verbleiben vorzugsweise weniger als ungefähr 20 ppm Aluminium, noch besser weniger als 10 ppm Aluminium, und am besten weniger als 5 ppm Aluminium als Katalysatorrückstand im Polymer. Um die Eigenschaften des Gesamtpolymers (z.B. VI oder Schmelzbruch) zu messen, wird wässrige HCl benutzt, um das Aluminoxan vom Polymer zu extrahieren. Bevorzugte Co-Katalysatoren sind jedoch inerte, nichtkoordinierende Borverbindungen wie z.B. in EP 520 732 beschrieben.

Ionisch aktive Katalysatorarten, welche zur Polymerisation der hier beschriebenen Polymere benutzt werden können, entsprechen der Formel:

25

30

35



wobei:

M ein Metall der Gruppe 3–10 oder der Lanthanidenreihe des Periodensystems der Elemente ist; Cp* eine Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, die über einen η^5 -Mechanismus an das Metall gebunden ist;

40 Z ein Strukturteil ist, welcher Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und gegebenenfalls Schwefel oder Sauerstoff enthält, wobei besagtes Strukturteil bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthalten kann und wahlweise Cp* und Z gegebenenfalls zusammen ein geschlossenes Ringsystem bilden können;

45 X bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander eine anionische Ligandengruppe oder eine neutrale Lewisbasen-Ligandengruppe mit bis zu 30 Nichtwasserstoffatomen ist;

n 0, 1, 2, 3 oder 4 und um 2 niedriger als die Wertigkeit von M ist; und

A- ein nichtkoordinierendes, kompatibles Anion ist.

Eine Methode, den ionischen Katalysator herzustellen, der für die Herstellung der erfindungsgemässen Polymere genutzt werden kann, besteht in der Kombination folgender Reagenzien:

50

a) mindestens eine erste Komponente, die ein Mono(cyclopentadienyl)derivat eines Metalls der Gruppe 3–10 oder der Lanthanidenreihe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einem Substituenten ist, welche sich mit dem Kation einer zweiten Verbindung (weiter unten beschrieben) verbindet, und welche erste Verbindung in der Lage ist, ein Kation mit einer Koordinationszahl zu bilden, die um

55 ein niedriger als seine Wertigkeit ist, und
b) mindestens eine zweite Komponente, die das Salz einer Brönstedsäure und eines nichtkoordinierenden, kompatiblen Anions ist.

Insbesondere kann das nicht-koordinierende, kompatible Anion des Salzes der Brönstedsäure ein einfacher Koordinationskomplex sein, der ein ladungstragendes Metall oder einen metalloiden Kern besitzt, und dessen Anion sowohl sperrig als auch nicht-nukleophil ist.

Der hier benutzte Begriff Metallloid umfasst Nichtmetalle wie Bor und Phosphor, welche halbmetallische Eigenschaften zeigen.

65 Anschauliche, aber keineswegs ausschliessliche Beispiele für Monocyclopentadienyl-Metallkomponen-

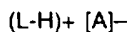
ten (erste Komponenten), die für die Herstellung der kationischen Komplexe benutzt werden können, sind Derivate des Titans, Zirkons, Vanadiums, Hafniums, Chroms, Lanthans, usw.

Bevorzugte Komponenten sind Titan- oder Zirkonverbindungen. Beispiele für geeignete Monocyclopentadienyl-Metallverbindungen sind Kohlenwasserstoff-substituierte Monocyclopentadienyl-Metallverbindungen wie (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-(tert-butylamido)-dimethylzirkon, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-(tert-butylamido)-dimethyltitan, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-(methylamido)-dibenzylzirkon, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-(methylamido)-dimethyltitan, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-methylene(ethylamido)-dimethyltitan, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dibenzylsilan-(tert-butylamido)-dibenzylzirkon, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilan-(benzylamido)-diphenyltitan, (Tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilan-(phenylphosphido)-dibenzylzirkon.

Solche Komponenten können einfach durch Zusammenbringen der entsprechenden Metallchloride mit einem Dilithiumsalz der substituierten Cyclopentadienylgruppe, wie z.B. einer Cyclopentadienyl-alkandiyl-, Cyclopentadienyl-silanamid-, oder Cyclopentadienyl-phosphidverbindung, hergestellt werden. Die Reaktion wird in einer inerten Flüssigkeit, wie z.B. Tetrahydrofuran, C_{5-10} -Alkane, Toluol, usw., unter Verwendung konventioneller synthetischer Methoden ausgeführt. Ausserdem können die ersten Komponenten hergestellt werden, indem man ein Derivat der Gruppe II Cyclopentadienylverbindung in einem Lösungsmittel reagieren lässt und das Salznebenprodukt abtrennt. Magnesiumderivate der Cyclopentadienylverbindungen werden bevorzugt. Die Reaktion kann in einem inerten Lösungsmittel wie Cyclohexan, Pentan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Benzol, Toluol oder Mischungen davon durchgeführt werden. Die so hergestellten Cyclopentadienylhalogenidmetallkomplexe können mittels einer Reihe von Techniken alkyliert werden. Im allgemeinen werden die Metall-Cyclopentadienyl-Alkyl- oder Aryl-Komplexe hergestellt, indem die Cyclopentadienylhalogenidmetallkomplexe durch Alkyl- oder Arylderivate von Metallen der Gruppe I oder Gruppe II alkyliert werden. Bevorzugte Alkylierungsreagenzien sind Alkylolithium und Grignardderivate unter Benutzung konventioneller Synthesetechniken. Die Reaktion kann in einem inerten Lösungsmittel wie Cyclohexan, Pentan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Benzol, Toluol oder Mischungen daraus durchgeführt werden. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist eine Mischung aus Toluol und Tetrahydrofuran.

Verbindungen, die als zweite Komponente bei der Herstellung der ionischen Katalysatoren für diese Erfindung nützlich sind, enthalten ein Kation, welches eine Brönstedsäure ist, die ein Proton zur Verfügung stellen kann, und ein geeignetes, nichtkoordinierendes Anion. Es werden solche Anionen bevorzugt, die einen einfachen Koordinationskomplex enthalten, der ein ladungstragendes Metall oder Metalloidkern enthält, wobei das Anion relativ gross (sperrig) ist, zudem in der Lage ist, den aktiven Katalysator (das Kation der Gruppen 3–10 oder Lanthanidenreihen), der bei der Vereinigung der zwei Komponenten gebildet wird, zu stabilisieren, gleichzeitig aber ausreichend labil ist, um durch olefinisch-, diolefinisch- und acetylenisch-ungesättigte Substrate oder andere neutrale Lewisbasen wie Ether, Nitrile oder dergleichen verdrängt zu werden. Dementsprechend geeignete Metalle sind daher zum Beispiel, aber nicht ausschliesslich, Aluminium, Gold, Platin und dergleichen. Geeignete Metalloide sind z.B., aber nicht ausschliesslich, Bor, Phosphor, Silizium und dergleichen. Verbindungen mit Anionen, welche Koordinationskomplexe mit einem einzelnen Metall oder Metalloid enthalten, sind natürlich wohlbekannt, und viele, insbesondere solche Verbindungen, die ein einzelnes Boratom im Anionenteil enthalten, sind kommerziell erhältlich. Aus diesem Grund werden Anionen bevorzugt, die einen Koordinationskomplex enthalten, der ein einzelnes Boratom enthält.

Besonders bevorzugt wird die zweite Komponente, die für die Herstellung der Katalysatoren dieser Erfindung geeignet ist, durch die folgende, allgemeine Formel dargestellt:



wobei:

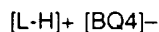
L eine neutrale Lewisbase ist;
 (L-H)⁺ eine Brönstedsäure ist; und
 [A]⁻ ein geeignetes, nichtkoordinierendes Anion ist.
 Besonders bevorzugt entspricht [A]⁻ der folgenden Formel:



wobei:

M' ein Metall oder Metalloid aus den Gruppen 5–15 des Periodensystems der Elemente ist; und
 Q bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Hydrid, Dialkylamido, Halogenid, Alkoxid, Aryloxid, Kohlenwasserstoff- und halogensubstituierten Kohlenwasserstoffradikalen mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen besteht, mit der Massgabe, dass Q in nicht mehr als einem Fall ein Halogen ist und
 q um eins grösser ist als die Wertigkeit von M'.

Zweite Komponenten, die Bor enthalten und besonders nützlich bei der Herstellung von Katalysatoren dieser Erfindung sind, können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



wobei:

L eine neutrale Lewisbase ist;

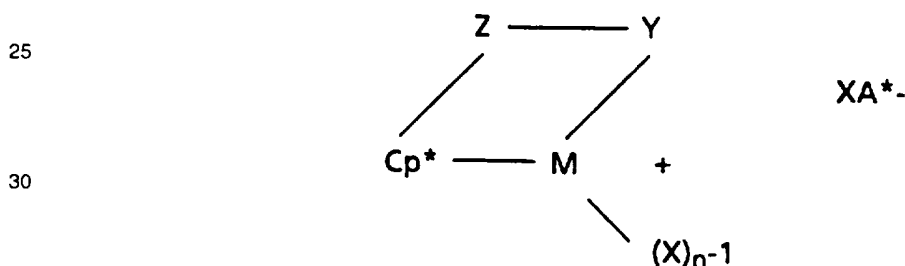
5 $[L-H]^+$ + eine Brönstedsäure ist;

B für Bor mit einem Valenzzustand von 3 steht; und

Q wie zuvor definiert ist.

10 Anschauliche, aber nicht ausschliessliche Beispiele für Borverbindungen, die als zweite Komponente bei der Herstellung der verbesserten Katalysatoren dieser Erfindung dienen können, sind trialkylsubstituierte Ammoniumsalze wie Triethylammoniumtetraphenylborat, Tripropylammoniumtetraphenylborat, Tris(n-butyl)ammoniumtetraphenylborat, Trimethylammoniumtetrakis(p-tolyl)borat, Tributylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tripropylammoniumtetrakis(2,4-dimethylphenyl)borat, Tributylammonium-tetrakis(3,5-dimethylphenyl)borat, Triethylammoniumtetrakis(3,5-di-trifluormethylphenyl)borat und dergleichen. Ebenfalls geeignet sind N,N-Dialkylaniliniumsalze wie z.B. N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat, N,N-diethylaniliniumtetraphenylborat, N,N-2,4,6-Pentamethylaniliniumtetraphenylborat und dergleichen; Dialkylammoniumsalze wie z.B. Di(isopropyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Dicyclohexylammoniumtetraphenylborat und dergleichen; und Triarylphosphoniumsalze wie z.B. Triphenylphosphoniumtetraphenylborat, Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetraphenylborat und dergleichen.

20 Bevorzugte ionische Katalysatoren sind solche, die eine ionische Grenzstruktur entsprechend folgender Formel besitzen:



35 wobei:

M ein Metall der Gruppe 3–10 oder der Lanthanidenreihe des Periodensystems der Elemente ist;

Cp* eine Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, die mit M durch einen η^5 -Bindungsmechanismus verknüpft ist;

40 Z ein Strukturteil ist, das Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente, und gegebenenfalls Schwefel oder Sauerstoff enthält, wobei besagtes Strukturteil bis zu 20 Nichtwasserstoffatome besitzen kann, und Cp* und Z gegebenenfalls zusammen ein geschlossenes Ringsystem bilden;

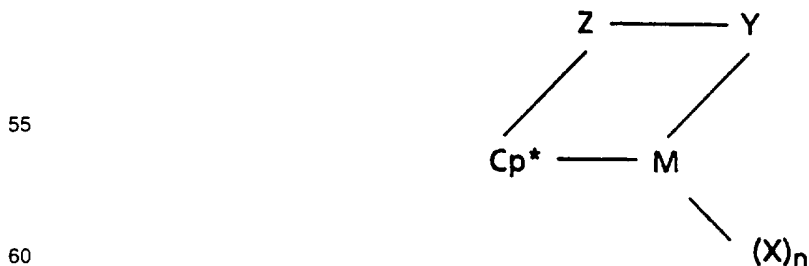
X bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander eine anionische Ligandengruppe oder eine neutrale Lewisbasen-Ligandengruppe mit bis zu 30 Nichtwasserstoffatomen ist;

45 n 0, 1, 2, 3 oder 4 und um 2 geringer als die Wertigkeit von M ist; und

XA*– $-\text{XB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ darstellt.

Diese Klasse von kationischen Komplexen kann günstig durch Umsetzen der folgenden Metallverbindung mit einem Tris(pentafluorphenyl)boran-Cokatalysator unter Bedingungen, die die Entfernung von X und die Bildung des Anions $-\text{XB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ herbeiführen, hergestellt werden:

50

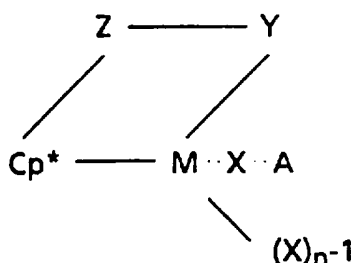


wobei:

Cp*, M und n wie zuvor definiert sind.

65 Vorzugsweise bedeutet X in dem zuvor beschriebenen ionischen Katalysator ein C₁–C₁₀-Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt Methyl.

Auf die vorausgehende Formel ist Bezug genommen worden als «die ionische Grenzstruktur». Es versteht sich jedoch, dass der Katalysator, insbesondere in fester Form, nicht unbedingt in der ionischen Form vorliegt. D.h., die Gruppe X kann teilweise eine kovalente Bindung zum Metallatom M beibehalten. Daher kann der Katalysator alternativ durch die folgende Formel dargestellt werden:



Die Katalysatoren werden vorzugsweise durch Umsetzen einer Gruppe 4- oder Lanthaniden-Metallderivats mit Tris(pentafluorphenyl)boran in einem inerten Verdünnungsmittel wie z.B. einer organischen Flüssigkeit hergestellt. Tris(pentafluorphenyl)boran ist eine allgemein zugängliche Lewisäure, welche leicht mittels bekannter Techniken hergestellt werden kann. Diese Verbindung ist von Marks et al. in J. Am. Chem. Soc. 113, 3623–3625 (1991) für die Alkylabsonderung bei Zirconocenen beschrieben worden.

Alle Hinweise auf das Periodensystem der Elemente beziehen sich auf das Periodensystem der Elemente, das 1989 durch CRC Press, Inc. publiziert und urheberrechtlich geschützt wurde. Weiterhin soll sich jeder Hinweis auf eine Gruppe oder Gruppen auf die Gruppe oder Gruppen beziehen, wie sie in diesem Periodensystem der Elemente wiedergegeben sind, welchem wiederum das IUPAC-System für die Gruppennumerierung zugrunde liegt.

Es wird angenommen, dass das Metallatom in den hier benutzten «Constrained-Geometry» Katalysatoren (Katalysatoren mit gespannter Geometrie) zu einer stärkeren Preisgabe der aktiven Metallseite gezwungen wird, weil ein oder mehrere Substituenten an der einzigen Cyclopentadienylgruppe oder am substituierten Metall sowohl mit einem benachbarten kovalenten Strukturteil verknüpft als auch mit der Cyclopentadienylgruppe durch eine η^5 - oder andere π -Bindungswechselwirkung assoziiert sind. Es versteht sich, dass nicht alle entsprechenden Bindungen zwischen dem Metallatom und den die Cyclopentadienylgruppe oder substituierte Cyclopentadienylgruppe konstituierenden Atomen äquivalent sein müssen. D.h., dass das Metall sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch über π -Bindungen an die Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe verknüpft sein kann.

Die Geometrie an der Stelle des aktiven Metalls ist weiter wie folgt definiert. Der Massenschwerpunkt der Cyclopentadienyl- oder substituierten Cyclopentadienylgruppe kann definiert werden als das Mittel der entsprechenden X-, Y- und Z-Koordinaten der Atomzentren, die die Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe bilden. Der Winkel θ , welcher am Metallzentrum zwischen dem Massenschwerpunkt der Cyclopentadienyl- oder substituierten Cyclopentadienylgruppe und jedem anderen Liganden des Metallkomplexes gebildet wird, kann leicht mittels Standardtechniken der Einzelkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Jeder dieser Winkel kann in Abhängigkeit von der molekularen Struktur des Metallkomplexes mit der gespannten Geometrie grösser oder kleiner werden. Solche Komplexe, bei denen einer oder mehrere der Winkel θ kleiner sind als in einem ähnlichen Vergleichskomplex, der sich nur in der Tatsache unterscheidet, dass der verzerrunginduzierende Substituent durch Wasserstoff substituiert ist, haben für den Zweck dieser Erfindung eine gespannte Geometrie. Vorzugsweise werden einer oder mehrere der oben genannten Winkel θ im Vergleich zum Vergleichskomplex wenigstens 5% kleiner, besonders bevorzugt 7,5% kleiner. Es ist besonders bevorzugt, dass der Durchschnittswert aller Bindungswinkel θ ebenfalls geringer ist als im Vergleichskomplex.

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienyl-Metallkoordinationskomplexe der Gruppe 4 oder Lanthanidenmetalle haben vorzugsweise eine gespannte Geometrie dergestalt, dass der kleinste Winkel, θ , zwischen dem Schwerpunkt der Cp*-Gruppe und dem Y-Substituenten kleiner als 115°, vorzugsweise kleiner als 110°, besonders bevorzugt kleiner als 105°, und insbesondere kleiner als 100° ist.

Andere Verbindungen, die nützlich für die Katalysatorzusammensetzung dieser Erfindung sind, insbesondere Verbindungen, die andere Metalle der Gruppe 4 oder der Lanthanidenreihe enthalten, sind natürlich für die Fachleute leicht ableitbar.

Polymerisation

Die verbesserte Schmelzeelastizität und Verarbeitbarkeit der im wesentlichen linearen Polymere der vorliegenden Erfindung sind, so wird angenommen, das Ergebnis ihrer Herstellungsmethode. Die Polymere können durch ein kontinuierliches, kontrolliertes Polymerisationsverfahren (im Gegensatz zu einem Chargenbetrieb) unter Benutzung mindestens eines Reaktors (wie z.B. offengelegt in WO 93/07187,

WO 93/07188 und WO 93/07189) bei einer Polymerisationstemperatur und einem Druck produziert werden, die ausreichen, um die Interpolymere mit den gewünschten Eigenschaften herzustellen, können aber auch unter Verwendung mehrerer Reaktoren hergestellt werden (z.B. durch Verwendung einer

5 Obwohl sie nicht auf irgendeine spezifische Theorie festgelegt werden möchten, so stellen sich die Erfinder nichtsdestoweniger vor, dass die langkettigen Verzweigungen in ihren neuen Polymeren entsprechend folgender Sequenz gebildet werden:

Fortpflanzungsschritt

10 $R-(C_2H_4) + \text{Katalysator} \rightarrow R-C_2H_4\text{-Katalysator}$

Abbruchschritt

15 $R-(C_2H_4)\text{-Katalysator} \rightarrow R-CH=CH_2$ (β -Hydrideliminierung)

Copolymerisation

20 $R-CH_2-CH_2-CHR'-CH_2\text{-Katalysator} \rightarrow R-CH_2-CH_2-CHR'-CH_2\text{-Katalysator}$

Fortgesetzte Polymerisation

$R-CH_2-CH_2-CHR'-CH_2\text{-Katalysator} + (C_2H_4)_x \rightarrow R-CHR'(CH_2-CH_2)_x\text{-Katalysator}$

25 Abbruchschritt

1) $R-CHR'(CH_2-CH_2)_x\text{-Katalysator} + \text{Hitze} \rightarrow R-CHR'RCH=CH_2 + H\text{-Katalysator}$

2) $R-CHR'(CH_2-CH_2)_x\text{-Katalysator} + H_2 \rightarrow R-CHR'R + H\text{-Katalysator}$

wobei:

30 R = wachsende Polymerkette

R' = langkettige Verzweigung (LKV), und

R = wachsende Polymerkette nach der Einfügung von R.

Beim Polymerisieren von Ethylen und Ethylen/alpha-Olefin-Copolymeren arbeitet ein Chargenreaktorprozess, abhängig von der Löslichkeit des Ethylens, welche eine Funktion von Reaktorverdünnung, 35 -temperatur und -druck ist, typischerweise bei einer Ethylenkonzentration von 6,7 bis 12,5 Gew.-% des Reaktorinhalts und einer Polymerkonzentration von im allgemeinen weniger als 5 Gew.-% des Reaktorinhalts. Die anfängliche Polymerkonzentration ist null und nimmt im Laufe der Zeit, mit dem Fortschritt der Reaktion dergestalt zu, dass die höchste Polymerkonzentration am Ende der Reaktion auftritt, dem Punkt, an dem der Katalysator verbraucht ist. Der grösste Anteil des Polymers wird während der ersten 40 Minuten der Polymerisation produziert.

Bei einer Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens werden die Polymere in einem kontinuierlichen Betrieb produziert (im Gegensatz zu einem Chargenprozess), der in einem Gleichgewichtszustand 45 abläuft (d.h. die Reaktanden werden dem Reaktor mit mehr oder weniger derselben Rate zugeführt wie das Produkt aus dem Reaktor abgeführt wird, sodass die Reaktionsmasse im Reaktor in bezug auf Volumen und Zusammensetzung relativ konstant bleibt). Bei Anwendung der Technik mit einem «Constrained-Geometry» Katalysator liegt die bevorzugte Polymerisationstemperatur für den kontinuierlichen Betrieb im Bereich von 20°C bis 250°C. Falls ein Polymer mit engerer Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n von 1,5 bis 2,5) gewünscht wird, welches ein höheres I_{10}/I_2 -Verhältnis aufweist (z.B. ein I_{10}/I_2 -Verhältnis von 7 oder mehr, vorzugsweise mindestens 8, insbesondere mindestens 9 und bis zu 20 oder 50 mehr), dann ist die bevorzugte Ethylenkonzentration im Reaktor nicht grösser als 8 Gew.-% des Reaktorinhalts, besonders bevorzugt nicht grösser als 6 Gew.-% des Reaktorinhalts, und insbesondere nicht grösser als 4 Gew.-% des Reaktorinhalts, und möglicherweise so niedrig wie 0,75 Gew.-% des Reaktorinhalts. Vorzugsweise wird die Polymerisation in einem Lösungspolymerisationsprozess ausgeführt. Im allgemeinen kann der I_{10}/I_2 -Wert bei gleichzeitigem Niedrighalten des M_w/M_n -Werts in Abhängigkeit von 55 der Reaktortemperatur und/oder der Ethylenkonzentration verändert werden. Überraschenderweise ergeben eine verringerte Ethylenkonzentration und eine höhere Temperatur im allgemeinen einen höheren I_{10}/I_2 -Wert. In dem Masse, wie das Ethylen in Polymer umgewandelt wird, sinkt im allgemeinen die Ethylenkonzentration im Reaktor und die Polymerkonzentration steigt. Für die beanspruchten neuen, im wesentlichen linearen Ethylen/alpha-Olefin-Copolymere und im wesentlichen linearen Ethylenhomopolymere liegt die Polymerkonzentration bei einem kontinuierlichen Lösungspolymerisationsbetrieb vorzugsweise bei über 5 Gew.-% des Reaktorinhalts, besonders bevorzugt bei über 15 Gew.-% des Reaktorinhalts, und bei bis zu 40 Gew.-% des Reaktorinhalts. Üblicherweise werden mehr als 70%, vorzugsweise mehr als 80%, und insbesondere mehr als 90% des Ethylens in Polymer umgewandelt.

65 Die im wesentlichen linearen Polymere der vorliegenden Erfindung können Ethylenhomopolymere oder Interpolymere aus Ethylen und mindestens einem C_3 - C_{20} -alpha-Olefin und/oder C_4 - C_{18} -Diolefin

sein. Die im wesentlichen linearen Polymere der vorliegenden Erfindung können auch Interpolymere aus einer Kombination von Ethylen mit mindestens einem der oben genannten C₃-C₂₀-alpha-Olefine und/oder Diolefine und anderen ungesättigten Monomeren sein. Monomere, die gemäss der vorliegenden Erfindung nützlich für die Copolymerisation oder Interpolymerisation mit Ethylen sind, umfassen z.B. ethylenisch-ungesättigte Monomere, konjugierte oder nichtkonjugierte Diene, Polyene, usw. Bevorzugte Co-Monomere sind z.B. die C₃-C₁₀-alpha-Olefine, insbesondere Propen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methy-1-penten und 1-Octen. Weitere bevorzugte Monomere sind z.B. Styrol, halogen- oder alkylsubstituierte Styrole, Vinylbenzocyclobuten, 1,4-Hexadien, und Naphthene (z.B. Cyclopenten, Cyclohexen und Cycloocten).

Weitere ungesättigte Monomere, die für die Copolymerisation gemäss dieser Erfindung nützlich sind, sind z.B. ethylenisch ungesättigte Monomere, konjugierte oder nichtkonjugierte Diene, Polyene, usw. Bevorzugte Comonomere sind z.B. die C₃-C₁₀-alpha-Olefine, insbesondere Propen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methy-1-penten und 1-Octen. Weitere bevorzugte Monomere sind z.B. Styrol, halogen- oder alkylsubstituierte Styrole, Vinylbenzocyclobuten, 1,4-Hexadien, und Naphthene (z.B. Cyclopenten, Cyclohexen und Cycloocten).

Die Polymerisationsbedingungen für die Herstellung der erfindungsgemässen Polymere sind im allgemeinen diejenigen, die für das Lösungspolymerisationsverfahren geeignet sind, aber die vorliegende Erfindung ist nicht darauf beschränkt. Suspensions- und Gasphasenpolymerisationsprozesse werden ebenfalls für geeignet gehalten, vorausgesetzt, die geeigneten Katalysatoren und Polymerisationsbedingungen werden eingehalten.

Multireaktoren-Polymerisationsverfahren, z.B. die in USP 3 914 342 beschriebenen Verfahren, sind ebenfalls nützlich für diese Erfindung. Die verschiedenen Reaktoren können in Serie oder parallel betrieben werden, wobei mindestens in einem der Reaktoren mindestens ein Katalysator mit «Constrained-Geometry» benutzt wird.

Im allgemeinen kann eine erfindungsgemässe kontinuierliche Polymerisation unter Bedingungen erreicht werden, die im Stand der Technik für Polymerisationen des Ziegler-Natta- oder Kaminsky-Sinntyps wohlbekannt sind, d.h. bei Temperaturen von 0 bis 250°C und Drücken von 1 bis 1000 Atmosphären (100 MPa). Je nach Wunsch können Suspensions-, Lösungs-, Aufschlammungs-, Gasphasen- oder andere Betriebsbedingungen angewandt werden. Es kann ein Trägermaterial benutzt werden, aber vorzugsweise werden die Katalysatoren in homogener (d.h. löslicher) Form benutzt. Das aktive Katalysatorsystem ist in situ herstellbar, wenn der Katalysator und die dazugehörigen Co-Katalysatorkomponenten direkt dem Polymerisationsprozess zugefügt werden und bei besagtem Polymerisationsverfahren ein geeignetes Lösungs- oder Verdünnungsmittel, einschliesslich kondensiertes Monomer, verwendet wird. Es ist jedoch vorzuziehen, den aktiven Katalysator in einem separaten Schritt in einem geeigneten Lösungsmittel herzustellen, bevor dieser dem Polymerisationsgemisch zugefügt wird.

Die Polymerisationsbedingungen zur Herstellung der erfindungsgemässen Polymere sind im allgemeinen gleich mit denen, die beim Lösungspolymerisationsprozess nützlich sind, die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt. Gasphasen-Polymerisationsprozesse werden ebenfalls für geeignet gehalten, vorausgesetzt, die geeigneten Katalysatoren und Polymerisationsbedingungen werden angewandt.

Handelsartikel können aus den neuen Ethylenpolymeren mittels aller konventionellen Ethylenverarbeitungstechniken hergestellt werden. Nützliche Artikel umfassen Folien (z.B. gegossene, geblasene und extrusionsbeschichtete), Fasern (z.B. Spinnfasern (inklusive die Verwendung eines hier beschriebenen neuen Ethylenpolymers als mindestens eine Komponente, die wenigstens einen Teil der Faseroberfläche ausmacht), Spinnverbund- oder Blasschmelzfasern (z.B. unter Verwendung von Systemen, wie sie in USP 4 340 563, USP 4 663 220, USP 4 668 566 oder USP 4 322 027 veröffentlicht worden sind) und gelversponnene Fasern (z.B. das in USP 4 413 110 veröffentlichte System), gewobene und nichtgewobene Gewebe (z.B. die in USP 8 485 706 veröffentlichten spinnigeschnürten Gewebe) oder aus solchen Fasern (inklusive z.B. Mischungen dieser Fasern mit anderen Fasern, z.B. PET oder Baumwolle) hergestellte Struktur- und Formteile (z.B. unter Benutzung eines Spritzgiessverfahrens, eines Blasformverfahrens oder Rotationsformverfahrens). Die neuen, hier beschriebenen Polymere sind weiterhin nützlich für Draht- und Kabelbeschichtungen, Modifizierung der Durchstossfestigkeit thermoplastischer Olefine (z.B. Polypropylen), insbesondere bei niedrigen Temperaturen, sowie bei der Plattenextrusion für den Thermoformbetrieb, für Schäume mit geschlossenen oder offenen Poren (inklusive durch Strahlung oder chemisch vernetzte Schäume und Schaumstrukturteile), und für Klebemittel.

Nützliche Zusammensetzungen können ebenfalls aus den im wesentlichen linearen Polymeren der vorliegenden Erfindung und mindestens einem anderen geeigneten natürlichen oder synthetischen Polymer hergestellt werden. Andere bevorzugte Polymere umfassen Thermoplaste wie Styrol-Butadien-Blockcopolymere, Polystyrol (einschliesslich hochschlagzähes Polystyrol), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, andere Olefinocopolymere (insbesondere Polyethylen-Copolymere) und Homopolymere (z.B. Polyethylen-Copolymere und Homopolymere, die mit Hilfe konventioneller heterogener Katalyse hergestellt werden). Beispiele solcher heterogenen Polyethylenpolymere und Copolymere sind z.B. Polymere, die mittels des Verfahrens nach USP 4 076 698 hergestellt werden, andere lineare oder im wesentlichen lineare Polymere dieser Erfindung, sowie deren Mischungen. Weiterhin werden im wesentlichen lineare Polymere der vorliegenden Erfindung und konventionell heterogen-ver-

zweigtes HDPE und/oder heterogen verzweigtes LLDPE für den Gebrauch in thermoplastischen Zusammensetzungen bevorzugt.

Die Zusammensetzung, die im wesentlichen lineare Ethylenpolymere enthalten, können durch jegliche geeignete Methode hergestellt werden, einschliesslich trockenem Vermengen der individuellen Komponenten mit anschliessendem Mischen beim Schmelzen, entweder direkt im für die Herstellung der Endprodukte (z.B. Folien) benutzten Extruder, oder durch dem Schmelzen vorgeschaltetes Mischen in einem separaten Extruder. Die Polyethylenzusammensetzungen können weiterhin durch Multireaktor-Polymerisationstechniken hergestellt werden. Ein Reaktor kann z.B. das Polyethylen mit Hilfe eines Katalysators mit «Constrained-Geometry» polymerisieren, während ein anderer das heterogen-katalysierte Polyethylen entweder im Serien- oder Parallelbetrieb polymerisiert.

Zusammensetzungen, die die Ethylenpolymere enthalten, können weiterhin unter Anwendung konventioneller Polyethylenverarbeitungstechniken, wie sie den Fachleuten der Polyethylenverarbeitung wohlbekannt sind, z.B. zu den oben erwähnten Handelsartikeln verarbeitet werden.

Für die hier beschriebenen Beispiele wurden, soweit nicht anders angegeben, alle Arbeiten unter einer inerten Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Die Wahl des Lösungsmittels war oft freigestellt, z.B. können in den meisten Fällen Pentan und bei 30–60°C siedender Petroläther gegeneinander ausgetauscht werden. Amine, Silane, Lithiumreagenzien und Grignardreagenzien wurden von Aldrich Chemical Company bezogen. Eine Herstellungsmethode für Tetramethylcyclopentadien ($C_5Me_4H_2$) und Lithium-Tetramethylcyclopentadienid ($Li(C_5Me_4H)$) wurde z.B. von C.M. Fendrick et al. in *Organometallics* 3, 819 (1984) veröffentlicht. Lithiierte substituierte Cyclopentadienylverbindungen werden üblicherweise aus dem entsprechenden Cyclopentadien und einem Lithiumreagenz wie n-Butyllithium hergestellt. Titantrichlorid ($TiCl_3$) wurde von Aldrich Chemical Company bezogen. Das Tetrahydrofuranaddukt von Titantrichlorid, $TiCl_3 \cdot (THF)_3$, wurde entsprechend der Vorschrift von L.E. Manzer, *Inorg. Syn.* 21,135 (1982), hergestellt, indem $TiCl_3$ über Nacht in THF zum Rückfluss gekocht und das Produkt nach dem Abkühlen als blauer Feststoff isoliert wurde.

Beispiele 1–4

Die Metallkomplexlösung für Beispiel 1 wurde wie folgt hergestellt:

30 Teil 1: Herstellung von $Li(C_5Me_4H)$

Ein 3 l-Dreihalskolben wurde in einer Trockenbox mit 18,34 g $C_5Me_4H_2$, 800 ml Pentan und 500 ml Ether beschickt. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler, einem mechanischen Rührer und einem konstant-tropfenden Tropftrichter versehen, der 63 ml 2,5 M n-BuLi in Hexan enthielt. Das BuLi wurde tropfenweise über mehrere Stunden zugegeben. Es bildete sich ein sehr dicker Niederschlag; während der Reaktion mussten ungefähr 1000 ml Pentan zugegeben werden, um das Gemisch rührfähig zu halten. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde über Nacht weitergerührt. Am nächsten Tag wurde das Material abfiltriert, der feste Rückstand gründlich mit Pentan gewaschen und dann unter reduziertem Druck getrocknet. Es wurden 14,89 g $Li(C_5Me_4H)$ (78%) erhalten.

40 Teil 2: Herstellung von $C_5Me_4HSiMe_2Cl$

In einer Trockenbox wurden 30,0 g $Li(C_5Me_4H)$ zusammen mit 250 ml THF und einem grossen Magnetührer in einen 500 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Eine Spritze wurde mit 30 ml Me_2SiCl_2 gefüllt und dann mit dem Kolben aus der Trockenbox genommen. Der Kolben wurde an der Schlenk-Leitung unter einem Strom von Argon auf $-78^\circ C$ abgekühlt, und das Me_2SiCl_2 in einer Portion schnell zugefügt. Die Reaktionsmischung liess man langsam auf Raumtemperatur kommen und über Nacht rühren. Am nächsten Morgen wurden die flüchtige Anteile unter reduziertem Druck entfernt und der Kolben in die Trockenbox überführt. Der ölige Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, filtriert, und das Pentan unter reduziertem Druck entfernt, wobei $C_5Me_4HSiMe_2Cl$ als klare gelbe Flüssigkeit zurückblieb (46,83 g; 92,9%).

Teil 3: Herstellung von $C_5Me_4HSiMe_2NH^tBu$

Ein 2 l-Dreihalskolben wurde in einer Trockenbox mit 37,4 g t-Butylamin und 210 ml THF beschickt. $C_5Me_4HSiMe_2Cl$ (25,47 g) wurde langsam während 3–4 Stunden zu der Lösung getropft. Die Lösung trübte sich und wurde gelb. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt und die flüchtigen Anteile unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether extrahiert, die Lösung filtriert, und der Ether unter reduziertem Druck entfernt, wobei $C_5Me_4HSiMe_2NH^tBu$ (26,96 g; 90,8%) als klare gelbe Flüssigkeit zurückblieb.

60 Teil 4: Herstellung von $[MgCl]_2[Me_4C_5SiMe_2N^tBu](THF)_x$

In einer Trockenbox wurden 14,0 ml einer 2,0 M Isopropylmagnesiumchlorid-Lösung in Ether in einen 250 ml-Kolben gespritzt. Der Ether wurde unter reduziertem Druck entfernt, wobei ein farbloses Öl zurückblieb. Danach wurden 50 ml einer 4:1 (Vol/Vol) Toluol:THF-Mischung gefolgt von 3,50 g

Me₄HC₅SiMe₂NⁱBu hinzugefügt. Die Lösung wurde zum Rückfluss erhitzt. Nach 2 Tagen am Rückfluss wurde die Lösung abgekühlt und die flüchtigen Anteile wurden unter reduziertem Druck entfernt. Der weisse, feste Rückstand wurde in Pentan aufgeschlämmt und filtriert, wobei ein weisses Pulver zurückblieb, welches mit Pentan gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet wurde. Das weisse Pulver wurde als [MgCl]₂[Me₄C₅SiMe₂NⁱBu](THF)_x identifiziert (Ausbeute: 6,7 g).

Teil 5: Herstellung von [C₅Me₄(SiMe₂NⁱBu)]TiCl₂

In einer Trockenbox wurden 0,50 TiCl₃ (THF)₃ in 10 ml THF suspendiert. 0,69 g festes [MgCl]₂[Me₄C₅SiMe₂NⁱBu](THF)_x wurden hinzugefügt, was zu einem Farbumschlag von schwach blau nach tiefpurpurrot führte. Nach 15 Minuten wurden 0,35 g AgCl zu der Lösung gegeben. Die Farbe hellte sofort zu einem schwachen Grüngelb auf. Nach 1,5 Stunden wurde das THF unter reduziertem Druck entfernt, wobei ein gelbgrüner Rückstand zurückblieb. Toluol (20 ml) wurde hinzugefügt, die Lösung filtriert, und das Toluol unter reduziertem Druck entfernt, wobei ein gelbgrüner Rückstand (0,51 g, quantitative Ausbeute) zurückblieb, der durch 1 H-NMR als [C₅Me₄(SiMe₂NⁱBu)]TiCl₂ identifiziert wurde.

Teil 6: Herstellung von [C₅Me₄(SiMe₂NⁱBu)]TiMe₂

In einer Handschuhbox wurden 9,031 g [C₅Me₄(SiMe₂NⁱBu)]TiCl₂ unter einer inerten Atmosphäre in einen 250 ml-Kolben gegeben und in 100 ml THF gelöst. Diese Lösung wurde 15 Minuten lang in den Handschuhboxgefrierschrank gestellt und so auf 25°C abgekühlt. Zu der abgekühlten Lösung wurden 35 ml einer 1,4 M MeMgBr-Lösung in Toluol/THF (75/25) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20–25 Minuten lang gerührt und das Lösungsmittel anschliessend unter reduziertem Druck entfernt. Der resultierende feste Rückstand wurde unter reduziertem Druck mehrere Stunden lang getrocknet. Das Produkt wurde mit Pentan (4 × 50 ml) extrahiert und filtriert. Die Filtrate wurden vereinigt und das Pentan unter reduziertem Druck entfernt, wobei der Katalysator als ein strohgelber fester Rückstand anfiel.

Die [C₅Me₄(SiMe₂NⁱBu)]TiMe₂-Metallkomplexlösung für Beispiele 2 und 3 wurde wie folgt hergestellt:

In einer Handschuhbox mit inerten Atmosphäre wurden 10,6769 g eines Tetrahydrofuranaddukts von Titantrichlorid (TiCl₃(THF)₃) in einen 1 l-Kolben gegeben und mit 300 ml THF aufgeschlämmt. Zu dieser Aufschlämmung wurden bei Raumtemperatur 17,402 g [MgCl]₂[Me₄C₅SiMe₂NⁱBu](THF)_x in fester Form gegeben. Mit Hilfe von weiteren 200 ml THF wurde der feste Rückstand in den Reaktionskolben hineingewaschen. Diese Zugabe resultierte in einer sofortigen Reaktion, wobei eine tief purpurfarbene Lösung entstand. Nach 5-minütigem Rühren wurden 9,23 ml einer 1,56 M Lösung von CH₂Cl₂ in THF zugegeben, worauf die Farbe schnell nach dunkelgelb umschlug. Dieses Reaktionsgemisch wurde etwa 20–30 Minuten gerührt. Dann wurden 61,8 ml einer 1,4 M MeMgBr-Lösung in Toluol/THF (75/25) mittels einer Spritze zugegeben. Nach ungefähr 20–30 Minuten Rührzeit wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand getrocknet. Das Produkt wurde mit Pentan (8 × 50 ml) extrahiert und filtriert. Die Filtrate wurden vereinigt und das Pentan unter reduziertem Druck entfernt, wobei der Metallkomplex als gelbbrauner Rückstand zurückblieb.

Die [C₅Me₄(SiMe₂NⁱBu)]TiMe₂-Metallkomplexlösung für Beispiel 4 wurde wie folgt hergestellt:

In einer Handschuhbox mit inerten Atmosphäre wurden 4,8108 g TiCl₃(THF)₃ in einen 500 ml-Kolben gegeben und in 130 ml THF aufgeschlämmt. In einem separaten Kolben wurden 8,000 g [MgCl]₂[Me₄C₅SiMe₂NⁱBu](THF)_x in 150 ml THF gelöst. Die Kolben wurden aus der Handschuhbox entfernt, an eine Vakuumapparatur angeschlossen, und die Inhalte auf –30°C abgekühlt. Die THF-Lösung von [MgCl]₂[Me₄C₅SiMe₂NⁱBu](THF)_x wurde (über einen Zeitraum von 15 Minuten) über eine Kanüle in den Kolben mit der TiCl₃(THF)₃-Aufschlämmung überführt. Dieses Reaktionsgemisch wurde 1,5 Stunden gerührt, währenddessen die Temperatur auf 0°C anstieg und die sich Lösung tiefpurpur färbte. Das Reaktionsgemisch wurde wieder um auf 30°C abgekühlt, und 4,16 ml einer 1,56 M CH₂Cl₂-Lösung in THF wurden hinzugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde weitere 1,5 Stunden gerührt und die Temperatur auf –10°C erhöht. Danach wurde das Reaktionsgemisch wieder auf –40°C gekühlt, 27,81 ml einer 1,4 M MeMgBr-Lösung in Toluol/THF (75/25) mittels einer Spritze hinzugefügt, und das Reaktionsgemisch über 3 Stunden auf Raumtemperatur aufwärmen lassen. Anschliessend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand getrocknet. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Reaktionskolben wieder in die Handschuhbox zurückgestellt, wo das Produkt mit Pentan (4 × 50 ml) extrahiert und filtriert wurde. Die Filtrate wurden vereinigt und das Pentan unter reduziertem Druck entfernt, wobei der Katalysator als gelbbrauner Rückstand anfiel. Der Metallkomplex wurde anschliessend in einer Mischung aus gesättigten C₈–C₁₀-Kohlenwasserstoffen (z.B. IsoparÖE, hergestellt von Exxon) gelöst und war so gebrauchsfertig für Polymerisationen.

Polymerisation

Die Polymerprodukte der Beispiele 1–4 wurden in einem Lösungspolymerisationsprozess unter Benutzung eines kontinuierlich gerührten Reaktors hergestellt. Additive (z.B. Antioxidantien, Pigmente, usw.) können in die Interpolymerprodukte entweder während des Granulierungsschrittes oder im Anschluss an die Herstellung bei einer nachfolgenden Re-Extrudierung eingebracht werden. Beispiele 1–4 wurden jeweils mit 1250 ppm Calciumstearat, 200 ppm Irganox 1010 und 1600 ppm Irgafos 168 stabilisiert. Irgafos™ 168 ist ein Phosphit-Stabilisator und Irganox™ 1010 ein gehinderter Polyphenol-Stabilisator (z.B. Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylpropionat)]met han). Beides sind Warenzeichen und Produkte der Ciba-Geigy Corporation. Ein repräsentatives Schema für den Polymerisationsprozess ist in Abbildung 1 dargestellt.

Ethylen (4) und Wasserstoff wurden zu einem Strom (15) vereint, bevor sie in die Verdünnungsmittelmischung (3) eingeleitet wurden. Typischerweise besteht die Verdünnungsmittelmischung aus einem Gemisch von C₈–C₁₀-ungesättigten Kohlenwasserstoffen (1) (z.B. Isopar™, von Exxon hergestellt) und dem (den) Comonomer(en) (2). Für Beispiel 1 ist das Comonomer 1-Octen. Das dem Reaktor zugeführte Gemisch (6) wurde kontinuierlich in den Reaktor (9) injiziert. Der Metallkomplex (7) und der Co-Katalysator (8) (der Co-Katalysator für Beispiele 1–4 ist Tris(pentafluorphenyl)boran, welches den ionischen Katalysator in situ bildet) wurden zu einem einzigen Strom vereint und ebenfalls kontinuierlich in den Reaktor injiziert. Dem Metallkatalysator und Co-Katalysator wurde eine ausreichende Verweilzeit (mindestens etwa 10 Sekunden) gewährt, damit sie im gewünschten Ausmass für den Gebrauch bei den Polymerisationsreaktionen reagieren konnten. Für die Polymerisationsreaktionen in den Beispielen 1–4 wurde der Reaktordruck konstant bei ungefähr 3,48 MPa (490 psig) gehalten. Nach dem Erreichen des stationären Zustandes wurde der Ethylengehalt des Reaktors bei ungefähr 8% gehalten.

Nach der Polymerisation wurde der Strom des Reaktorausflusses (14) in einen Separator (10) überführt, in dem das geschmolzene Polymer von nicht reagiertem(n) Comonomer(en), nichtreagiertem Ethylen, nicht-reagiertem Wasserstoff und dem Verdünnungsmittelstrom (13) abgetrennt wurde. Das geschmolzene Polymer wurde anschliessend in Stränge geschnitten oder granuliert und im Anschluss an eine Kühlperiode in einem Wasserbad oder Granulierer (11) wurden die festen Kügelchen gesammelt (12). Tabelle 1 beschreibt die Polymerisationsbedingungen und die daraus resultierenden Polymereigenschaften:

Tabelle I

Beispiel	1*	2	3	4	
5	Ethylen-Dosierate, kg/Std. (am.lbs/hour)	1,5 (3,2)	1,7 (3,8)	1,7 (3,8)	1,7 (3,8)
	Comonomer/Gesamtolefin-Verhältnis*, Molprozent	12,3	0	0	0
	Wasserstoff/Ethylen-Verhältnis, Molprozent	0,054	0,072	0,083	0,019
10	Lösungsmittel/Ethylen-Verhältnis, Gewichtsbasis	9,5	7,4	8,7	8,7
	Metallkomplekonzentration, Molar	0,00025	0,0005	0,001	0,001
	Metallkomplexflussrate, ml/min	5,9	1,7	2,4	4,8
	Co-Katalysatorkonzentration, Molar	0,001	0,001	0,002	0,002
15	Co-Katalysatorflussrate, ml/min	2,9	1,3	6	11,9
	Reaktortemperatur, °C	114	160	160	200
	Polymerkonz. im Reaktorausflussstrom, Gew.-%	7,1	8,4	9,5	8,4
20	Comonomerkonz. im Reaktorflussstrom, Gew.-%	3,8	0	0	0
	Ethylenkonz. im Reaktorausflussstrom, Gew.-%	2,65	3,59	0,86	1,98
	Produkt I ₂ , g/10 min	1,22	0,96	1,18	0,25
25	Produktdichte, g/cm ³	0,903	0,954	0,954	0,953
	Produkt I ₁₀ /I ₂	6,5	7,4	11,8	16,1
	Einfacher DTA Schmelzpeak, °C	97	132	131	132
	Produkt M _w	95 400	93 800	71 600	105 800
30	Produkt M _n	50 000	48 200	34 200	51 100
	Produkt M _w /M _n	1,91	1,95	2,09	2,07
	Ethylenumsatz, Prozent	71	70	92	81
35	Langkettenverzweigung, Kette	n.b.**	–	0,53	0,66
	Langkettenverzweigung, 10 000 Kohlenstoffatome	n.b.**	–	2,2	1,8
	Aluminiumrückstand, ppm	0	0	0	0

* Für Beispiel 1 ist das Comonomer/Gesamtolefin-Verhältnis definiert als das prozentuale molare Verhältnis von 1 Octen/(1-Octen + Ethylen). Beispiel 1* ist ein Vergleichsbeispiel, da der grobe Schmelzbruch für das Copolymer bei weniger als 4×10^6 Dyn/cm² einsetzt.

**n.b. = nicht bestimmt

Das ¹³C-NMR-Spektrum von Beispiel 3 (Ethylenhomopolymer) zeigt Peaks, welche den $\alpha\delta$ +, $\beta\delta$ + und Methinkohlenstoffatomen der langkettigen Verzweigungen zugeordnet werden können. Die langkettigen Verzweigungen wurden nach der Methode von Randall bestimmt, welche früher in dieser Offenlegung beschrieben ist und worin er feststellt, dass die Detektion dieser Resonanzen in Polyethylenen hoher Dichte, zu denen keine 1-Olefine während der Polymerisation zugegeben wurden, sollte ein starkes Anzeichen für die Anwesenheit von langkettigen Verzweigungen sein. Es wurde Randalls Gleichung 141 (S. 292) benutzt:

Verzweigungen pro 10 000 Kohlenstoffatome = $[(1/3)(\alpha)/T_{Tot}] \times 10^4$, wobei α = durchschnittliche Signalintensität für ein ($\alpha\delta$ +)-Kohlenstoffatom in einer Verzweigung und T_{Tot} = Signalintensität für die Gesamtheit der Kohlenstoffatome. Die Anzahl der langkettigen Verzweigungen in diesem Beispiel wurde zu 3,4 pro 10 000 Gesamtkohlenstoffatome oder 0,34 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome mittels 300 MHz-¹³C-NMR, und zu 2,2 pro 10 000 Gesamtkohlenstoffatome oder 0,22 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome mittels 600 MHz-¹³C-NMR bestimmt.

Beispiele 5, 6 und Vergleichsbeispiele 7–9

Beispiele 5, 6 und Vergleichsbeispiele 7–9 mit demselben Schmelzindex wurden einer rheologischen Vergleichsmessung unterzogen. Beispiele 5 und 6 waren im wesentlichen lineare Ethylen/1-Octen-Copolymere, welche mittels der mit «Constrained-Geometry» arbeitenden Katalysatortechnologie wie in Beispiel 1 hergestellt worden waren, mit der Ausnahme, dass für Beispiele 5 und 6 niedrigere Ethylenkonzentrationen benutzt wurden, was zu höheren I₁₀/I₂-Verhältnissen und konsequenterweise zu einer

ausgeprägteren langkettigen Verzweigung als in Beispiel 1 führte. Beispiele 5 und 6 wurden wie Beispiele 1–4 stabilisiert. Vergleichsbeispiele 7, 8 und 9 waren die konventionellen, heterogenen, Ziegler-polymerisierten Blasfolienpolymere Dowlex™ 2045A, Attane™ 4201, beziehungsweise Attane™ 4403, welche alle Ethylen/1-Octen-Copolymere sind, die von The Dow Chemical Company hergestellt werden.

Vergleichsbeispiel 7 wurde mit 200 ppm Irganox™ 1010 und 1600 ppm Irgafos™ 168 stabilisiert, während die Vergleichsbeispiele 8 und 9 mit 200 ppm Irganox™ 1010 und 800 ppm PEPQ™ stabilisiert wurden. PEPQ™ ist ein Warenzeichen von Sandoz-Chemical, dessen Hauptinhaltsstoff für Tetra-kis-(2,4-di-tertbutyl-phenyl)-4,4'-biphenylphosphonit gehalten wird. Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften aller Beispiele und Vergleichsbeispiele ist in Tabelle II dargestellt.

Tabelle II

Eigenschaft	Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichs-beispiel 7	Vergleichs-beispiel 8	Vergleichs-beispiel 9
I_2 , g/10 min	1	1	1	1	0,76
Dichte, g/cm ³	0,92	0,902	0,92	0,912	0,905
I_{10}/I_2	9,45	7,61	7,8–8	8,2	8,7
Produkt M_w	73 800	96 900	124 600	122 500	135 300
Produkt M_n	37 400	46 400	34 300	32 500	31 900
Produkt M_w/M_n	1,97	2,09	3,5–3,8	3,8	3,8–4,2
DTA	111	95	114, 118,	100, 116	96, 116,
Schmelzpeak(s), °C			122	121	121

Obwohl die Molekulargewichtsverteilung bei den Beispielen 5 und 6 eng (d.h. M_w/M_n niedrig) war, waren die I_{10}/I_2 -Werte überraschenderweise vergleichbar oder höher als bei den Vergleichsbeispielen 7–9. In Abbildung 2 wird die Beziehung zwischen I_{10}/I_2 und M_w/M_n für einige der neuen, hier beschriebenen Polymere und für konventionelle, heterogene Ziegler-Polymere verglichen. Der I_{10}/I_2 Wert für die neuen erfindungsgemässen Polymere war im wesentlichen unabhängig von der Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n , was für die konventionellen Ziegler-Polymere nicht zutrifft.

Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 7 mit ähnlichem Schmelzindex und ähnlicher Dichte (Tabelle II) wurden weiterhin durch ein Gasextrusionsrheometer (GER) bei 190°C unter Verwendung einer Düse mit 0,752 mm (0,0296 Zoll) Durchmesser und einem UD-Verhältnis von 20:1 extrudiert. Der Verarbeitungsindex (VI) wurde wie vorausgehend beschrieben bei einer scheinbaren Schubspannung von $2,15 \times 10^6$ Dyn/cm² bestimmt. Das Einsetzen von grobem Schmelzebruch kann leicht aus dem Schubspannungs/Schergeschwindigkeits-Diagramm in Abbildung 3 abgeleitet werden, in dem ein plötzlicher Anstieg in der Schergeschwindigkeitskurve auftritt. Ein Vergleich der Schubspannungen und der entsprechenden Schergeschwindigkeiten vor dem Eintreten des groben Schmelzebruchs ist in Tabelle III aufgeführt.

Besonders interessant ist, dass der VI von Beispiel 5 mehr als 20% niedriger war als der VI von Vergleichsbeispiel 7 und dass im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 7 der Beginn des Schmelzebruchs oder der Haifischhaut für Beispiel 5 ebenfalls bei beachtlich höherer Schubspannung und Schergeschwindigkeit auftrat. Weiterhin waren die 2 Schmelzspannung und der Elastizitätsmodul von Beispiel 5 höher als die entsprechenden Werte von Vergleichsbeispiel 7.

Besonders erwähnenswert ist, dass jedes der Vergleichsbeispiele 7–9 drei deutliche DTA-Schmelzpeaks aufwies, was deren heterogene Verzweigungsverteilung belegt. DTA-Messungen im Temperaturbereich von –30°C und 150°C haben im Gegensatz dazu ergeben, dass die Polymere der Beispiele 5 und 6 einen einzigen Schmelzpeak besitzen, was ein Beweis für die Homogenität der 3 Verzweigungsverteilung dieser Polymere ist. Weiterhin sind die einfachen Schmelzpeaks von Beispiel 5 und 6 ein Anzeichen dafür, dass keins der Polymere eine Mischung ist wie z.B. die Polymere, die in USP 5 218 071 offengelegt worden sind.

Tabelle III

	Eigenschaft	Beispiel 5	Vergleichs- beispiel 7
5	l_2 (g/10 min)	1	1
	l_{10}/l_2	9,45	7,8–8
	VI (kPoise)	11	15
10	Schmelzespannung (g)	1,89	1,21
	Elastizitätsmodul bei 0,1 Grad/s (Dyn/cm ²)	2425	882,6
	EGS*, kritische Schergeschwindigkeit (s ⁻¹)	> 1556 (nicht beobachtet)	936
15	EGS*, kritische Schubspannung (MPa)	≥ 0,452 (nicht beobachtet)	0,366
	EOS**, kritische Schergeschwindigkeit (s ⁻¹)	> 1566 (nicht beobachtet)	ungefähr 628
	EOS**, kritische Schubspannung (MPa)	≥ 0,452 (nicht beobachtet)	ungefähr 0,25
20	* Einsetzen des groben Schmelzebruchs		
	** Einsetzen des Oberflächenschmelzebruchs		

Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 9 hatten einen ähnlichen Schmelzindex und eine ähnliche Dichte, aber Beispiel 6 hatte einen niedrigeren l_{10}/l_2 -Wert (Tabelle IV). Diese Polymere wurden durch ein Gas-extrusionsrheometer (GER) bei 190°C unter Verwendung einer Düse mit 0,752 mm (0,0296 Zoll) Durchmesser und einem L/D-Verhältnis von 20:1 extrudiert. Der Verarbeitungsindex (VI) wurde wie früher beschrieben bei einer scheinbaren Schubspannung von $2,15 \times 10^6$ Dyn/cm² bestimmt.

Tabelle IV

	Eigenschaft	Beispiel 6	Vergleichs- beispiel 9
30	l_2 (g/10 min)	1	0,76
	l_{10}/l_2	7,61	8,7
35	VI (kPoise)	14	15
	Schmelzespannung (g)	1,46	1,39
	Elastizitätsmodul bei 0,1 Grad/s (Dyn/cm ²)	1481	1921
40	EGS*, kritische Schergeschwindigkeit (s ⁻¹)	1186	652
	EGS*, kritische Schubspannung (MPa)	0,431	0,323
	EOS**, kritische Schergeschwindigkeit (s ⁻¹)	ungefähr 764	ungefähr 402
45	EOS**, kritische Schubspannung (MPa)	0,366	0,280
	* Einsetzen des groben Schmelzebruchs		
	** Einsetzen des Oberflächenschmelzebruchs		

Das Einsetzen des groben Schmelzebruchs kann leicht aus dem Schubspannungs/Schergeschwindigkeits-Diagramm in Abbildung 4 ermittelt werden, in dem ein plötzlicher Anstieg der Schergeschwindigkeit bei einer scheinbaren Schubspannung von ungefähr $3,23 \times 10^6$ Dyn/cm² (0,323 MPa) auftritt. Ein Vergleich der kritischen Schubspannungen und den entsprechenden kritischen Schergeschwindigkeiten beim Einsetzen des groben Schmelzebruchs ist in Tabelle IV aufgeführt. Der VI von Beispiel 6 ist überraschenderweise etwa gleich gross wie in Beispiel 9, obwohl dass l_{10}/l_2 -Verhältnis für Beispiel 6 niedriger ist. Im Vergleich zu Beispiel 9 erfolgt das Einsetzen von Schmelzebruch oder Haifischhaut ebenfalls bei bedeutend höherer Schubspannung und Schergeschwindigkeit. Es ist weiterhin unerwartet, dass die Schmelzespannung (SP) von Beispiel 6 höher ist als die von Beispiel 9, obwohl der Schmelzindex für Beispiel 6 etwas höher und der l_{10}/l_2 -Wert etwas niedriger ist als die entsprechenden Werte für das Vergleichsbeispiel 9.

Vergleichsbeispiele 10–19

Chargenpolymerisationen von Ethylen/1-Octen wurden unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:
Herstellung von $[\text{HNEt}_3]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$

5 Ein 100 ml-Kolben wurde mit 1,00 g Tris(pentafluorphenyl)bor (1,95 mMol) und 70 ml wasserfreiem
Pentan beschickt. Nach dem Auflösen wurden 1,5 ml MeLi (1,4 M in Diethylether, 2,1 mMol, 1,07
Äquiv.) bei 25°C mittels einer Spritze hinzugefügt. Es bildete sich sofort ein milchig-weisses Gemisch,
und nach mehreren Minuten bildeten sich zwei Phasen. Das Gemisch wurde 15 Stunden gerührt und die
10 obere Phase dann dekantiert. Die viskose untere Schicht wurde zweimal mit 30 ml Pentan gewaschen
und dann im Vakuum zwei Stunden aufkonzentriert, wobei ein klares, farbloses, viskoses Öl entstand.
Das Öl wurde unter Stickstoff mit 40 ml einer wässrigen 0,5 M HNEt_3Cl -Lösung (20 mMol, 10 Äquiv.)
abgeschreckt, welche zuvor auf 0°C abgekühlt worden war. Es bildete sich sofort ein weisser, zäher Nie-
derschlag. Nach zwei Minuten wurde der feste Rückstand abfiltriert und zweimal mit 20 ml einer 0,5 M
15 HNEt_3Cl -Lösung und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Der feste Rückstand wurde 15 Stun-
den im Hochvakuum bei 25°C getrocknet, worauf ein pulverförmiger, weisser Rückstand (0,77 Gramm,
63%) anfiel, welcher als das gewünschte Triethylammoniumtris(pentafluorphenyl)methylboratsalz identi-
fiziert wurde.

Herstellung von $[\text{HNEt}_3]^+[(\text{Allyl})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$

20 Ein 100 ml-Kolben wurde mit 1,00 g Tris(pentafluorphenyl)bor (1,95 mMol) und 40 ml wasserfreiem
Pentan beschickt. Nach dem Auflösen wurden 2,05 ml $(\text{Allyl})\text{MgBr}$ (1,0 M in Diethylether, 2,05 mMol,
1,05 Äquiv.) bei 25°C mittels einer Spritze hinzugefügt. Es bildete sich sofort ein milchig-weisses Ge-
misch, und nach mehreren Minuten bildeten sich zwei Phasen. Das Gemisch wurde 15 Stunden gerührt
25 und die obere Phase dann dekantiert. Die viskose untere Schicht wurde zweimal mit 30 ml Pentan ge-
waschen und dann unter reduziertem Druck zwei Stunden aufkonzentriert, wobei ein klares, farbloses,
viskoses Öl entstand. Das Öl wurde unter Stickstoff mit 40 ml einer wässrigen 0,5 M HNEt_3Cl -Lösung
(20 mMol, 10 Äquiv.) abgeschreckt, welche zuvor auf 0°C abgekühlt worden war. Nach mehreren Minu-
ten bildete sich ein weisser, zäher Niederschlag. Der feste Rückstand wurde abfiltriert, zweimal mit 20
30 ml einer 0,5 M HNEt_3Cl -Lösung und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Der feste Rückstand
wurde 15 Stunden im Hochvakuum bei 25°C getrocknet, worauf ein pastenförmiger, weisser Rückstand
(0,39 g, 30%) anfiel, welcher als das gewünschte Triethylammoniumtris(pentafluorphenyl)allylboratsalz
identifiziert wurde.

35 Chargenreaktor-Polymerisationsverfahren

Ein gerührter 2 l-Autoklav wurde mit den gewünschten Mengen an Lösungsmittel aus einem Alkange-
misch (Isopar™ E, erhältlich von Exxon Chemicals, Inc.) und 1-Octen-Co-monomer beschickt. Der Re-
aktor wurde auf die Polymerisationstemperatur aufgeheizt. Wasserstoff wurde durch Differentialdruck-
40 ausdehnung von einem 75 ml-Zusatztank hinzugefügt.

Der Begriff «Wasserstoff delta psi» in Tabelle V repräsentiert den Druckunterschied zwischen An-
fangs- und Enddruck im Wasserstofftank, nachdem Wasserstoff in den 2 l-Reaktor, der ungefähr 1200
ml Lösungsmittel und 1-Octen enthielt, eingeleitet wurde. Der Reaktor wurde auf die Polymerisations-
temperatur erhitzt und bis zum gewünschten Druck mit Ethylen gesättigt. Für diese Experimente ent-
45 spricht ein konstanter Ethylen/Lösungsmittel-Druck von etwa 3,55 MPa (500 psig) bei einer Temperatur
von 140°C einer Ethylenkonzentration von etwa 8,4 Gew.-% des Reaktorinhalts. Der Metallkomplex und
Co-Katalysator wurden in einer Trockenbox gemischt, indem die gewünschte Menge an 0,0050 M Me-
tallkomplexlösung (in Isopar™ E oder Toluol) in eine Lösung des Co-Katalysators (in Isopar™ E oder
50 Toluol) eingespritzt wurde. Diese Lösung wurde dann in einen Katalysatoreinspeisungstank überführt
und in den Reaktor injiziert. Die Polymerisation wurde die gewünschte Zeit laufen lassen, danach wurde
die Lösung vom Reaktorboden abgelassen und mit Isopropanol gequentscht. Ungefähr 100 mg eines
Antioxidans auf gehinderter Phenol-Basis (Irganox™ 1010, erhältlich von Ciba-Geigy Corporation) wur-
den hinzugegeben und das Polymer über Nacht luftgetrocknet. Das restliche Lösungsmittel wurde im
55 Vakuumofen über Nacht entfernt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen V und VA dargestellt.

55

60

65

Tabelle V

Vergleichs- beispiel	H ₂ (kPa) (psi)	1-Octen (g)	Isopar E (g)	Ausbeute (g)	Effizienz (g/g Ti)	Aluminium (ppm)
10A*	344 (50)	38	820	39,6	330 689	0
11A*	172 (25)	38	820	70,1	390 257	0
12A*	241 (35)	38	820	46,4	258 318	0
10 13A*	207 (30)	38	820	48,8	271 677	0
14A*	241 (35)	30	828	52,1	290 049	0
15A*	186 (27)	38	820	36,5	152 401	0
15 16A**	179 (26)	38	820	47,8	266 110	0
17B***	241 (35)	40	818	19,7	41 127	6850
18B***	344 (50)	40	818	19,7	41 127	6850
20 19B***	172 (25)	40	818	18,3	38 204	7380

A = [(C₅Me₄)SiMe₂N(t-Bu)]TiMe₂-Metallkomplex (wie in USP 5 064 802)

B = [(C₅Me₄)SiMe₂N(t-Bu)]TiCl₂-Metallkomplex (wie in USP 5 026 798)

* = [Et₃NH]⁺ [(allyl)B(C₆F₅)₃]⁻-Co-Katalysator (wie in USP '802)

** = (Et₃NH)⁺ [(Me)B(C₆F₅)₃]⁻-Co-Katalysator (wie in USP '802)

25 *** = Methylaluminoxan (MAO) (wie in USP '798)

Reaktortemperatur ist konstant bei etwa 140°C

Ethylen/Lösungsmitteldruck ist konstant bei etwa 3,55 MPa (500 psig)

Reaktionszeit beträgt etwa 15 Minuten

30

Tabelle VA

Vergleichsbeispiel	μMol Komplex	μMol Co-Katalysator	Irganox 1010 (ppm)
35 10A*	2,5	2,5	2500
11A*	3,75	3,75	1400
12A*	3,75	3,75	2200
40 13A*	3,75	3,75	2000
14A*	3,75	3,75	1900
15A*	5	5	2700
45 16A**	3,75	3,75	2000
17B***	10	5000	5000
18B***	10	5000	5000
19B***	10	5000	5500

50

A = [(C₅Me₄)SiMe₂N(t-Bu)]TiMe₂-Metallkomplex (wie in USP 5 064 802)

B = [(C₅Me₄)SiMe₂N(t-Bu)]TiCl₂-Metallkomplex (wie in USP 5 026 798)

* = [Et₃NH]⁺ [(allyl)B(C₆F₅)₃]⁻-Co-Katalysator (wie in USP '802)

** = (Et₃NH)⁺ [(Me)B(C₆F₅)₃]⁻-Co-Katalysator (wie in USP '802)

55 *** = Methylaluminoxan (MAO) (wie in USP '798)

Reaktortemperatur ist konstant bei etwa 140°C

Ethylen/Lösungsmitteldruck ist konstant bei etwa 3,55 MPa (500 psig)

Reaktionszeit beträgt etwa 15 Minuten

60

Die Proben wurden jeweils mittels eines Gasextrusionsrheometers (GER) bei 190°C extrudiert, wobei eine Düse mit 0,0296 Zoll (0,752 mm) Durchmesser (eine Düse mit 0,0143 Zoll [0,363 mm] Durchmesser wird für leicht fließende Polymere, z.B. 50–100 oder grösserem Schmelzindex, bevorzugt), einem UD-Verhältnis von 20:1 und einem Eintrittswinkel von 180°C verwendet wurde, wie aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich ist. Der Eintritt von grobem Schmelzebruch kann entweder aus dem Schubspannungs/Schergeschwindigkeits-Diagramm, wo ein plötzlicher Anstieg in der Schergeschwindigkeit auftritt,

65

oder aufgrund der Tatsache, dass die Oberfläche des Extrudats sehr rauh oder unregelmässig wird oder tiefe Grate aufweist, was durch visuelle Beobachtung klar erkannt werden kann, leicht identifiziert werden. Der Eintritt von Oberflächenschmelzebruch ist charakterisiert durch feine Oberflächenunregelmässigkeiten, die vom Verlust des Oberflächenglanzes bis zur ernsthafteren Form von Mattierung oder Haifischhaut reichen können, welche leicht mit einem Mikroskop bei 40facher Vergrösserung erkannt werden können.

Tabelle VI zeigt die Testergebnisse für Vergleichsbeispiele 10 bis 19:

Tabelle VI

Vergleichsbeispiel	l_2 (g/10 min)	l_{10}/l_2	$l_{10}/l_2-4,63$	M_w/M_n (gemessen)	GS* Schergeschwindigkeit (s ⁻¹)	EOS* Schubspannung (MPa)
10	4,52	5,62	0,99	1,856	706	0,344
11	0,67	6,39	1,76	1,834	118	0,323
12	2,24	5,62	0,99	1,829	300	0,323
13	2,86	5,60	0,97	1,722	397	0,323
14	3,25	5,66	1,03	41,827	445	0,302
15	1,31	5,67	1,04	1,718	227	0,302
16	1,97	5,7	1,07	1,763	275	0,302
17	0,36	12,98	8,3	5,934	> 29	> 0,086
18	0,40	13,34	8,71	5,148	> 11,08	> 0,086
19	0,13	13,25	8,62	6,824	> 10,39	> 0,086

Vergleichsbeispiele 10–16 wurden unter Verwendung der in US-Patent 5 064 802 (Stevens et al.) beschriebenen Katalysatorzusammensetzung wie oben beschrieben hergestellt. Vergleichsbeispiele 17–19 wurden unter Verwendung der in US-Patent 5 026 798 (Canich) beschriebenen Katalysatorzusammensetzung wie oben beschrieben hergestellt. Alle getesteten Vergleichspolymerbeispiele, die mit einem Chargenreaktor bei einer Ethylenkonzentration von etwa 8,4 oder mehr Gew.-% bezogen auf den Reaktorinhalt hergestellt wurden, zeigten groben Schmelzebruch bei einer Schubspannung von weniger oder gleich 0,344 MPa ($3,44 \times 10^6$ Dyn/cm²).

Interessanterweise wird eine Ethylenkonzentration von etwa 8,4% bei einem Chargenpolymerisationsverfahren als niedrig angesehen, da es die Reaktionskinetik begrenzt und den Polymerisationsprozess verlangsamt. Wie US-Patent 5 026 798 (Canich) darlegt, in dem die berechneten Propylen-Reaktorkonzentrationen für diese zehn Beispiele sich über einen Bereich von etwa 12,6% (Beispiel 1) als niedrigsten Wert bis zu einem oberen Wert von etwa 79% (Beispiel 6) erstrecken, führt ein Erhöhen der Ethylenkonzentration in einem Chargenreaktor zur Polymerisation von Polymeren, die nicht die neuen Strukturen haben, welche von den Anmeldern gefunden worden sind (siehe EGS-Daten in Tabelle VI). Weiterhin erhöht sich das l_{10}/l_2 -Verhältnis für solche mittels eines Chargenreaktors bei relativ hohen Ethylenkonzentrationen hergestellten Vergleichspolymeren, wenn das Molekulargewichtsverhältnis M_w/M_n anwächst, was auf der Grundlage von konventionellen, Ziegler-polymerisierten Polymeren erwartet wird.

Beispiel 20 und Veraleichsbeispiel 21

Aus den beiden neuen, erfindungsgemäss hergestellten Ethylen/1-Octen-Polymeren der Beispiele 5 und 6, und aus zwei vergleichbaren, konventionellen, nach herkömmlicher Ziegler-Katalyse hergestellten Polymeren, wurden Blasfolien angefertigt. Diese Blasfolien wurden auf ihre physikalischen Eigenschaften, einschliesslich der Abhängigkeit der Verschweissungsstärke von der Verschweissungstemperatur (gezeigt in Abbildung 5 für Beispiele 20 und 22 und Vergleichsbeispiele 21 und 23) sowie Eigenschaften in Längsrichtung (LR) und Querrichtung (QR) (z.B. Streckspannung und Bruchspannung, Reissdehnung und Elastizitätsmodul) hin getestet.

Andere Folieneigenschaften wie Durchdrück- und Durchschlagfestigkeit, Reissfestigkeit, Klarheit, Trübung, Glanz im Winkel von 20 und Blockneigung wurden ebenfalls getestet.

Blasfolien-Herstellungsbedingungen

Die besser verarbeitbaren, im wesentlichen linearen Polymere der vorliegenden Erfindung, welche entsprechend den weiter oben beschriebenen Verfahren hergestellt worden waren, sowie zwei Vergleichspolymeren wurden auf einer Egan-Blasfolienanlage unter den folgenden Herstellungsbedingungen verarbeitet:

- Extruder mit 2 Zoll (5 cm) Durchmesser
- 3 Zoll (7,6 cm) Düse
- 30 Tausendstel Zoll (> 0,75 mm) Düsenspalt
- Extrudergeschwindigkeit 25 Umdrehungen pro Minute
- Schmelzetemperatur 460°F (238°C)
- 1 Tausendstel Zoll Dicke (ca. 25 µm)
- Aufblasverhältnis 2,7:1 (12,5 Zoll [31,7 cm] flachliegend)
- Frostlinie 12,5 Zoll (31,7 cm)

Die Schmelzetemperatur wurde konstant gehalten, indem das Extruder-Temperaturprofil geändert wurde. Die Frostlinie wurde durch Anpassung des Kühlungsluftstroms bei 12,5 Zoll (31,7 cm) gehalten. Ausstossrate, Gegendruck und Stromverbrauch (in Ampere) des Extruders wurden während des Experiments aufgezeichnet. Die erfindungsgemässen Polymere und die Vergleichspolymere waren ausschliesslich Ethylen/1-Octen-Copolymere. Tabelle VII fasst die physikalischen Eigenschaften für die beiden erfindungsgemässen Polymere und für die beiden Vergleichspolymere zusammen.

Tabelle VII

Eigenschaft	Beispiel 20	Vergleichsbeispiel 21	Beispiel 22	Vergleichsbeispiel 23
I_2 (g/10 min)	1	1	1	0,8
Dichte (g/cm ³)	0,92	0,92	0,902	0,905
I_{10}/I_2	9,45	etwa 8	7,61	8,7
M_w/M_n	1,97	etwa 4	2,09	etwa 5

Tabellen VIII und IX fassen die Folieneigenschaften zusammen, die für eine Blasfolie gemessen wurden, die aus zwei dieser vier Polymeren angefertigt wurde.

Tabelle VIII
Blasfolieneigenschaften

Eigenschaft	Beispiel 20 LR	Beispiel 20 QR	Vergleichsbeispiel 21 LR	Vergleichsbeispiel 21 QR
Streckspannung MPa (psi)	9,59 (1391)	9,24 (1340)	10,4 (1509)	10,98 (1593)
Bruchspannung MPa (psi)	49,6 (7194) (5861)	40,41	46,18 (6698)	47,26 (6854)
Reissdehnung (%)	650	668	631	723
Elastizitätsmodul MPa (psi)	130,9 (18 990)	137,8 (19 997)	159,2 (23 086)	162,2 (23 524)
Weiterreissfestigkeit (g)	5,9	6,8	6,4	6,5

LR = in Maschinenrichtung
QR = Quer zur Maschinenrichtung

Tabelle IX

Eigenschaft	Beispiel 20	Vergleichsbeispiel 21
Durchstossfestigkeit/A	472	454
Durchdrückzähigkeit (g)	235	275
Transparenz, %	71	68
Trübung, %	3,1	6,4
20°-Glanz	114	81
Blockneigung (9)	148	134

Während der Blasfolienherstellung wurde beobachtet, dass bei derselben Schneckendrehzahl

(25 Umdrehungen pro Minute) und mit demselben Temperaturprofil der Extrudergedruck für Vergleichsbeispiel 21 etwa 24,1 MPa (3500 psi) bei etwa 58 Ampere Stromaufnahme und für Beispiel 20 etwa 17,6 Mpa (2550 psi) bei etwa 48 Ampere Stromaufnahme betrug, was die verbesserte Verarbeitbarkeit des neuen Polymers von Beispiel 20 gegenüber der eines herkömmlichen heterogenen Ziegler-polymerisierten Polymers zeigt. Der Durchsatz war für Beispiel 20 bei derselben Schneckendrehzahl ebenfalls höher als für Vergleichsbeispiel 21. Daher hatte Beispiel 20 eine höhere Ausstossleistung (d.h. pro Schneckenumdrehung wird mehr Polymer durchgesetzt) als Vergleichsbeispiel 21.

Wie Abbildung 5 zeigt, waren die Verschweissungseigenschaften der erfindungsgemässen Polymere gegenüber herkömmlichen heterogenen Polymeren mit ungefähr gleichem Schmelzindex und gleicher Dichte verbessert, was sich in niedrigeren Verschweissungsanfangstemperaturen und höheren Nahtfestigkeiten bei gegebener Temperatur äussert.

Beispiele 24 und 25

Die Polymerprodukte der Beispiele 24 und 25 wurden entsprechend US-P 5 272 236, durch ein kontinuierliches Lösungspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines kontinuierlich gerührten Reaktors hergestellt. Der $[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^i\text{Bu})]\text{TiMe}_2$ -Metallkomplex wurde entsprechend USP 5 272 236 unter Verwendung der Co-Katalysatoren Tris(pentafluorphenyl)boran (B:Ti-Verhältnis von 2:1) und MMAO (Al:Ti-Verhältnis von 4:1) hergestellt. Die Ethylenkonzentration im Reaktor betrug für Beispiel 24 etwa 1,10% und für Beispiel 25 etwa 1,02% (Prozentangaben beziehen sich auf das jeweilige Gewicht der Reaktorinhalte). Der Reaktor wurde für alle Beispiele ohne Wasserstoff gefahren.

Additive (z.B. Antioxidantien, Pigmente, usw.) können in die Interpolymerprodukte entweder im Laufe des Granulierungsschrittes oder nach der Herstellung in einer folgenden erneuten Extrusion eingebracht werden. Beispiele 24 und 25 wurden jeweils mit 1250 ppm Calciumstearat, 200 ppm Irganox 1010 und 1600 ppm Irgafos 168 stabilisiert. IrgafosTM 168 ist ein Phosphit-Stabilisator und IrganoxTM 1010 ein gehinderter Polyphenol-Stabilisator (z.B. Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylpropionat)]-methan). Beides sind Handelsnamen und Produkte der Ciba-Geigy Corporation.

Beispiel 24 und Vergleichsbeispiel 26

Beispiel 24 war ein elastisches, im wesentlichen lineares Ethylen/1-Octen-Ethylenpolymer, welches wie hier beschrieben hergestellt wurde.

Vergleichsbeispiel 26 war ein Ethylen/1-Buten-Copolymer mit dem Handelsnamen ExactTM, welches von Exxon Chemical hergestellt wird und butyliertes Hydroxytoluol (BHT) und IrganoxTM 1076 als polymere Stabilisatoren enthält. Tabelle X fasst die physikalischen Eigenschaften und das rheologische Verhalten von Beispiel 24 und Vergleichsbeispiel 26 zusammen:

Tabelle X

Eigenschaften	Beispiel 24	Vergleichsbeispiel 26
I_2 (g/10 min)	3,3	3,58
Dichte (g/cm ³)	0,870	0,878
I_{10}/I_2	7,61	5,8
M_w/M_n	1,97	1,95
VI(kPoise)	3,2	8,4
Elastizitätsmodul bei 0,1 Grad/s (Dyn/cm ²)	87,7	8,3
EOS*, Kritische Schergeschwindigkeit (s ⁻¹)	660	250

* Einsetzen des Oberflächenschmelzbruchs

Obwohl Beispiel 24 und Vergleichsbeispiel 26 sehr ähnliche Molekulargewichtsverteilungs- (M_w/M_n)-, I_2 - und Dichtewerte hatten, besass Beispiel 24 einen viel niedrigeren Verarbeitungsindex (VI) (38% des VI von Vergleichsbeispiel 26), eine viel höhere Schergeschwindigkeit beim Einsetzen von Oberflächenschmelzbruch (264% der Schergeschwindigkeit beim EOS) und einen Elastizitätsmodul, der um eine Zehnerpotenz höher ist als der von Vergleichsbeispiel 26, woraus ersichtlich wird, dass Beispiel 24 eine viel bessere Verarbeitbarkeit und höhere Schmelzeelastizität besitzt als Vergleichsbeispiel 26.

Der Elastizitätsmodul zeigt die Schmelzestabilität eines Polymers an: z.B. eine grössere Stabilität äussert sich in stabileren Blasen beim Blasfolienverfahren und weniger Breitereinsprung bei der Schmelzeextrusion. Die sich daraus ergebenden physikalischen Eigenschaften der fertigen Folie sind ebenfalls besser.

Das Einsetzen von Oberflächenschmelzebruch kann visuell leicht an der Extrudatoberfläche oder dadurch erkannt werden, dass das Extrudat seinen Glanz verliert und geringfügige Oberflächenrauheit mittels 40facher Vergrößerung sichtbar wird.

Die dynamische Scherviskosität der Polymere, welche Viskositätsänderungen in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit misst, wurde ebenfalls untersucht, um Unterschiede zwischen den Polymeren aufzuzeigen. Ein Rheometrics Mechanisches Spektrometer (Modell RMS 800) wurde benutzt, um die Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit zu messen. Das RMS 800 wurde unter einem Stickstoffstrom bei 190°C, 15% Verdehnung und mit einem Frequenzsweep (d.h. von 0,1–100 Grad/s) benutzt. Die Parallelplatten wurden so justiert, dass sie eine Öffnung von etwa 1,5–2 mm liessen. Die Daten für Beispiel 24 und Vergleichsbeispiel 26 sind in Tabelle XI aufgeführt und in Abbildung 6 graphisch dargestellt.

Tabelle XI

Schergeschwindigkeit (Grad/s)	Dynamische Viskosität für Beispiel 24 (Poise)	Dynamische Viskosität für Vergleichsbeispiel 26 (Poise)
0,1	28290	18990
0,01585	28070	18870
0,2512	27630	18950
0,3981	27140	18870
0,631	26450	18840
1	25560	18800
1,585	24440	18690
2,512	23140	18540
3,981	21700	18310
6,31	20170	17960
10	18530	17440
15,85	16790	16660
25,12	14960	15620
39,81	13070	14310
63,1	11180	12750
100	9280	10960

Überraschenderweise zeigte Beispiel 24 ein Scherverflüssigungsverhalten, obwohl Beispiel 24 eine enge Molekulargewichtsverteilung besass. Im Gegensatz dazu zeigte Vergleichsbeispiel 26 mit einer flacheren Viskositäts/Schergeschwindigkeits-Kurve das erwartete Verhalten eines Polymers mit enger Molekulargewichtsverteilung.

Die elastischen, im wesentlichen linearen Ethylenpolymere, die gemäss dieser Erfindung hergestellt wurden (z.B. Beispiel 24), hatten also in einem Bereich der Schmelzverarbeitungs-Schergeschwindigkeit, die von kommerziellem Interesse ist, eine niedrigere Schmelzeviskosität als ein typisches, lineares durch Single-Site-Katalysatortechnologie hergestelltes Copolymer mit enger Molekulargewichtsverteilung. Zusätzlich hatten die neuen, elastischen, im wesentlichen linearen Ethylenpolymere eine höhere Viskosität bei geringer oder ohne Scherung als das lineare Vergleichspolymer, was beweist, dass die erfindungsgemässen Copolymere eine höhere Ausgangsstärke besaßen, was für die Herstellung und Beibehaltung von Gemischen von Nutzen ist, die in der Draht- und Kabelbeschichtungsindustrie benutzt werden, wo die Verbundmaterialien ihre Integrität auch bei geringer oder fehlender Scherung beibehalten müssen, ohne sich in die Komponenten aufzutrennen.

Beispiel 25 und Vergleichsbeispiel 27

Beispiel 25 war ein elastisches, im wesentlichen lineares Ethylen/1-Octen-Ethylenpolymer, das wie hier beschrieben in einem kontinuierlichen Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt wurde.

Vergleichsbeispiel 27 war ein Ethylen/Propen-Copolymer der Mitsui Petro Chemical Corporation, welches unter dem Namen Tafmer™ P-0480 gehandelt wird. Tabelle XII fasst die physikalischen Eigenschaften und das rheologische Verhalten dieser beiden Polymere zusammen:

Tabelle XII

Eigenschaft	Beispiel 25	Vergleichs- beispiel 27
l_2 (g/10 min)	1 01	1,1
Dichte (g/cm ³)	0,870	0,870
l_{10}/l_2	7,62	6,06
M_w/M_n	1,98	1,90
VI (kPoise)	7,9	27,4
Elastizitätsmodul Grad/s (Dyn/cm ²)	964	567,7
EOS*, kritische Schergeschwindigkeit (s ⁻¹)	781	105

* Einsetzen des Oberflächenschmelzebruchs

Obwohl Beispiel 25 und Vergleichsbeispiel 27 sehr ähnliche Molekulargewichtsverteilungs- (M_w/M_n)-, l_2 - und Dichtewerte hatten, besass Beispiel 25 einen VI, der nur 28% des VI von Vergleichsbeispiel 27 betrug, und weiterhin eine 743%ige Schergeschwindigkeit beim Einsetzen des Oberflächenschmelzebruchs und einen höheren Elastizitätsmodul als Vergleichsbeispiel 27, was zeigt, dass Beispiel 25 eine viel bessere Verarbeitbarkeit besass als Vergleichsbeispiel 27. Das Einsetzen des Oberflächenschmelzebruchs kann visuell leicht an der Extrudatoberfläche oder dadurch erkannt werden, dass das Extrudat seinen Glanz verliert und geringfügige Oberflächenrauheit mittels 40facher Vergrößerung sichtbar wird.

Beispiele 28–37

In den Beispielen 28–35 handelte es sich um Ethylen/Propen-Copolymere, die mit Hilfe des hier beschriebenen «constrained geometry» Katalysators und in einem kontinuierlichen Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt wurden. Beispiele 36 und 37 waren Ethylen/Buten-Copolymere, die mit Hilfe des hier beschriebenen «constrained geometry» Katalysators und in einem kontinuierlichen Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt wurden. Beispiele 28–37 enthielten jeweils etwa 1250 ppm Calciumstearat und 200 ppm IrganoxTM 1010. Diese Polymere enthielten allerdings kein sekundäres Antioxidans (z.B. ein Phosphit). Der geringere Gehalt an Phenol (d.h. 200 ppm IrganoxTM 1010) verbunden mit dem Fehlen eines zweiten Antioxidans hat möglicherweise zu dem schwächeren Schmelzebruchverhalten von einigen der in Tabelle XV gezeigten Polymere beigetragen. Es ist wohlbekannt, dass die thermische Verarbeitung von Polyethylenpolymeren insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff zu oxidativem Vernetzen und Extrusionsschwankungen, d.h. Schmelzebruch, führen kann. Tabellen XIII und XIII A beschreiben die Polymerisationsbedingungen und Tabelle XIV beschreibt die sich daraus ergebenden Polymereigenschaften für Beispiele 28–35:

Tabelle XIII

Beispiel	Raktorethylenkonz. Gew.-%	Geschätzte Reaktor-PE-Konz. Gew.-%	Ethylenflussrate (kg/h) [lbs/h]	Wasserstoff/ Ethylen-Verhältnis (Mol%)
28	5,3	6,0	1,45 [3,19]	0,048
29	4,2	7,3	1,45 [3,19]	0,024
30	4,0	8,9	1,45 [3,19]	0,028
31	3,5	9,3	1,44 [3,18]	0,024
32	2,5	10,6	1,45 [3,20]	0,027
33	2,6	10,7	1,44 [3,18]	0,007
34	1,3	10,5	1,45 [3,19]	0,027
35	1,0	10,9	1,45 [3,19]	0,010

Tabelle XIII A

Beispiel	Reaktortemp. (C°)	Ethylenumsatz (%)	Lösungsmittel/ Ethylen-Verhältnis	Comonomer/ Olefin-Verhältnis*
28	170	51	8,2	25,5
29	172	61	8,1	24,0
30	171	67	7,1	16,6
31	171	71	7,2	20,1
32	170	79	7,1	15,6
33	173	78	7,1	16,7
34	144	88	8,2	17,8
35	158	91	8,2	18,8

* Comonomer/Gesamtolefin-Verhältnis = Gewichtsprozentverhältnis von Propen/(Propen + Ethylen)

Tabelle XIV

Beispiel	I_2 (g/10 min)	I_{10}/I_2	Dichte (g/cm ³)	M_w/M_n
28	1,08	7,8	0,9176	2,00
29	1,02	8,8	0,9173	2,17
30	0,82	9,2	0,9175	2,08
31	0,79	9,4	0,9196	2,04
32	1,01	10,6	0,9217	2,09
33	0,83	12,4	0,9174	2,31
34	0,54	15,2	0,9201	2,12
35	0,62	15,6	0,9185	2,32

Abbildung 7 zeigt die Ausgleichsgerade in einem Diagramm für das I_{10}/I_2 -Verhältnis der im wesentlichen linearen Ethylen/Propen-Polymere der Beispiele 28–35 in Abhängigkeit von der Ethylenkonzentration im Polymerisationsreaktor. Im Gegensatz zu konventionellen Ziegler-polymerisierten Polymeren und zum Chargenpolymerisationsverfahren mit demselben Katalysator und relativ hohen Ethylenkonzentrationen nahm überraschenderweise das I_{10}/I_2 -Verhältnis, das den Gehalt an langkettigen Verzweigungen im neuen im wesentlichen linearen Polymeren anzeigt, beim kontinuierlichen Polymerisationsverfahren mit fallender Ethylenkonzentration im Reaktor zu, obwohl die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n sehr eng blieb und im wesentlichen konstant bei etwa 2 lag.

Tabelle XV zeigt die kritische Schubspannung und die kritische Schergeschwindigkeit beim EGS und EOS für Beispiele 28–35:

Tabelle XV

Beispiel	EOS	EGS
5 28 (Schubspannung)	$2,15 \times 10^6$ Dyn/cm ²	$4,09 \times 10^6$ Dyn/cm ²
28 (Schergeschwindigkeit)	129,8 s ⁻¹	668,34 s ⁻¹
29 (Schubspannung)	$1,94 \times 10^6$ Dyn/cm ²	$4,3 \times 10^6$ Dyn/cm ²
10 29 (Schergeschwindigkeit)	118,8 s ⁻¹	652,1 s ⁻¹
30 (Schubspannung)	$1,08 \times 10^6$ Dyn/cm ²	$4,3 \times 10^6$ Dyn/cm ²
30 (Schergeschwindigkeit)	86,12 s ⁻¹	650,7 s ⁻¹
31 (Schubspannung)	$1,08 \times 10^6$ Dyn/cm ²	$> 4,3 \times 10^6$ Dyn/cm ²
15 31 (Schergeschwindigkeit)	90,45 s ⁻¹	> 683 s ⁻¹
32 (Schubspannung)	$1,94 \times 10^6$ Dyn/cm ²	$3,66 \times 10^6$ Dyn/cm ²
32 (Schergeschwindigkeit)	178,2 s ⁻¹	673 s ⁻¹
20 33 (Schubspannung)	$2,15 \times 10^6$ Dyn/cm ²	etwa $3,23 \times 10^6$ Dyn/cm ²
33 (Schergeschwindigkeit)	235,7 s ⁻¹	etwa 591 s ⁻¹
34 (Schubspannung)	$1,94 \times 10^6$ Dyn/cm ²	$3,44 \times 10^6$ Dyn/cm ²
25 34 (Schergeschwindigkeit)	204,13 s ⁻¹	725,23 s ⁻¹
35 (Schubspannung)	$1,94 \times 10^6$ Dyn/cm ²	etwa $3,26 \times 10^6$ Dyn/cm ²
35 (Schergeschwindigkeit)	274,46 s ⁻¹	637,7 s ⁻¹

30 Tabellen XVI und XVII beschreiben die Polymerisationsbedingungen und Tabelle XVII die sich daraus ergebenden Polymereigenschaften für die Ethylen/1-Buten-Copolymer-Beispiele 36 und 37:

Tabelle XVI

Beispiel	Reaktor-ethylenkonz. (Gew.-%)	Reaktor-PE-Konz. Gew.-%	Ethylenfliessrate (kg/h) [lbs/h]	Wasserstoff-/Ethylen-Verhältnis (Mol%)
35 36	5,3	5,8	1,45 [3,20]	0,035
40 37	1,3	10,8	1,45 [3,19]	0,010

Tabelle XVII

Beispiel	Reaktortemp. (°C)	Ethylenumsatz (%)	Lösungsmittel-/Ethylen-Verhältnis	Comonomer/Olefin-Verhältnis*
45 36	170	51	8,1	24,2
37	152	87	8,2	17,1

50 * Comonomer/Gesamtolefin-Verhältnis = Gewichtsprozentverhältnis von 1-Buten/(1-Buten + Ethylen)

Tabelle XVII

Beispiel	I_2 (g/10 min)	I_{10}/I_2	Dichte (g/cm ³)	M_w/M_n
55 36	0,59	7,5	0,9201	2,06
37	1,03	11,4	0,9146	2,22

60 Die Daten in Tabellen XVI, XVII und XVIII zeigen, dass das I_{10}/I_2 -Verhältnis der neuen, im wesentlichen linearen Polymere bei Benutzung eines beschriebenen Katalysators mit «constrained Geometry» zunahm, wenn die Ethylenkonzentration im Reaktor abnahm, und damit den Gehalt an langkettiger Verzweigung in den neuen Polymeren anzeigte, während die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n der neuen Polymere tatsächlich im wesentlichen eng bei ungefähr blieb.

65

Tabelle XVIII zeigt die kritische Schubspannung und die kritische Schergeschwindigkeit beim EOS und EGS für Beispiele 36 und 37:

Tabelle XVIII

Beispiel	EOS	EGS
36 (Schubspannung)	$1,94 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$	$4,09 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$
36 (Schergeschwindigkeit)	$52,3 \text{ s}^{-1}$	$234,45 \text{ s}^{-1}$
37 (Schubspannung)	$1,08 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$	$3,01 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$
37 (Schergeschwindigkeit)	$160,5 \text{ s}^{-1}$	$493,9 \text{ s}^{-1}$

Vergleichsbeispiel 38

Ein wie in US-P 5 218 071 beschriebenes Ethylenpolymer wurde entsprechend den Anweisungen dieses Patentes polymerisiert und auf seine Schmelzebrücheigenschaften hin untersucht.

Alle Katalysatorhandhabungen wurden unter wasserfreien, anaeroben Bedingungen in einer Box mit inerter Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel Toluol und Isopar™ E, sowie das Comonomer 1-Octen wurden vor Gebrauch gründlich getrocknet und entgast. Poly(methylaluminoxan) (PMAO) wurde von AKZO Chemicals Inc. als eine 1,55 M Al-Lösung in Toluol bezogen und wie erhalten eingesetzt. Das Metallocen Ethylenbis(indenyl)hafniumdichlorid wurde von Schering A.G. in fester Form erhalten. Bekanntlich enthält dieses Metallocen 0,2 Gew.-% Zirkon als Verunreinigung. Mit 50 ml Toluol wurde aus diesem Feststoff (0,253 g; 0,5 mMol; 0,010 M) eine Aufschlammung des Hafniumkomplexes hergestellt. Die Aufschlammung wurde vor Gebrauch über Nacht gründlich gerührt.

Ein 3,78 l (1 Gallonen)-Rührautoklavenreaktor wurde mit Isopar™ E (2,1 l) und 1-Octen (175 ml) beschickt und der Inhalt auf 80°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde ein Aliquot PMAO (26,8 ml; 40,0 mMol Al) in Toluol aus einem 75 ml-Zylinder mittels Stickstoffüberdruck in den Reaktor transferiert. Nach wenigen Minuten wurde ein Aliquot der Metallocen-Aufschlammung (4,0 ml; 0,040 mMol; Al:Hf = 1000:1) in ähnlicher Weise in den Reaktor transferiert. Um die Polymerisation zu starten, wurde Ethylen mit einer Geschwindigkeit von 17 g/min kontinuierlich in den Reaktor geleitet. Die Ethylenflussrate wurde 10 Minuten beibehalten, bevor sie während der Spätphase der Polymerisierung abfiel, als der Druck einen vorgegebenen Punkt von 791 Pa (100 psig) erreichte. Anschliessend wurde die Ethylenzufuhr gestoppt und der Inhalt des Reaktors mittels Druck in einen Glaspolymerkessel überführt, der eine kleine Menge Antioxidans (0,30 g Irgafos™ 168; 0,07 g Irganox™ 1010) enthielt. Das Lösungsmittel liess man langsam verdunsten und das aus der Lösung erhaltene Polymer wurde unter reduziertem Druck bei 50°C 72 Stunden getrocknet. Die Produktausbeute betrug 159 g entsprechend einer Leistung von 3975 g PE/mMol Hf.

Das erhaltene Polymer hatte die folgenden Eigenschaften: $M_w = 1,341 \times 10^5$, $M_w = 5,65 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2,373$, Dichte (in einer Gradientensäule gemessen) = $0,8745 \text{ g/cm}^3$, $I_2 = 0,63 \text{ g/10 min}$, $I_{10}/I_2 = 15,9$ und zwei unterschiedliche Schmelzpeaks (wie in Abbildung 8 gezeigt). Das Polymer zeigte zwei Schmelzpunkte, einen bei 30,56°C und den anderen bei 102,55°C. Das Polymer zeigte auch zwei Hauptkristallisationspunkte, einen bei 9,47°C und den anderen bei 81,61°C.

Der Schmelzebruch wurde mit dem GER bei 190°C unter Verwendung einer Düse mit einem Durchmesser von 0,0145 Zoll und einem L/D = 20 bestimmt.

Patentansprüche

1. Ethylenpolymer, gekennzeichnet durch:

- ein Schmelzindexverhältnis, I_{10}/I_2 , $> 5,63$,
- eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n definiert durch die Gleichung:
 $M_w/M_n > (I_{10}/I_2) - 4,63$, und
- eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von grobem Schmelzenbruch von grösser als $4 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$, und
- einen einzigen Schmelzpeak, bestimmt mittels Differenzthermoanalyse (DTA), zwischen -30 und 150°C .

2. Ethylenpolymer, gekennzeichnet durch:

- ein Schmelzindexverhältnis, I_{10}/I_2 , $> 5,63$,
- eine Molekulargewichtsverteilung, M_w/M_n von 1,5 bis 2,5 und
- einen einzigen Schmelzpeak, bestimmt mittels Differenzthermoanalyse (DTA), zwischen -30 und 150°C .

3. Ethylenpolymer nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch, die mindestens 50% grösser ist als die kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch für ein lineares Ethylenpolymer, dessen I_2 , M_w/M_n , und Dichte jeweils der des Ethylenpolymers $\pm 10\%$ entsprechen.

4. Ethylenpolymer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein im wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit der folgenden Eigenschaft ist:
0,01 bis 3 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome.

5. Ethylenpolymer, gekennzeichnet durch:

5 a) eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch, die mindestens 50% grösser ist als die kritische Schubspannung beim Einsetzen von Oberflächenschmelzenbruch für ein lineares Ethylenpolymer, dessen I_2 , M_w/M_n , und Dichte jeweils der des Ethylenpolymers $\pm 10\%$ entsprechen, und

b) einen einzigen Schmelzpeak, bestimmt mittels Differenzthermoanalyse (DTA), zwischen -30 und 150°C .

6. Ethylenpolymer nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch: a) ein Schmelzindexverhältnis, I_{10}/I_2 , $> 5,63$,

b) eine Molekulargewichtsverteilung, M_w/M_n , definiert durch die Gleichung: $M_w/M_n > (I_{10}/I_2) - 4,63$.

7. Ethylenpolymer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es ein im wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit der folgenden Eigenschaft ist: 0,01 bis 3 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome.

8. Ethylenpolymer, dadurch gekennzeichnet, dass es ein im wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit den folgenden Eigenschaften ist:

a) 0,01 bis 3 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome, und

b) eine kritische Schubspannung beim Einsetzen von grobem Schmelzenbruch von grösser als 4×10^6 Dyn/cm², und

c) einen einzigen Schmelzpeak, bestimmt mittels Differenzthermoanalyse (DTA), zwischen -30 und 150°C .

9. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es

(A) ein Ethylenhomopolymer, oder

(B) ein Interpolymer aus Ethylen und mindestens einem C₄-C₁₈-Diolefin ist.

10. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es

(A) ein Ethylenhomopolymer, oder (B) ein Interpolymer aus Ethylen und mindestens einem C₃-C₂₀-alpha-Olefin ist.

11. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1, 5-7, dadurch gekennzeichnet, dass das M_w/M_n -Verhältnis kleiner als 5 ist.

12. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1, 5-7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein M_w/M_n -Verhältnis von kleiner als 3,5 hat.

13. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1, 5-7, dadurch gekennzeichnet, dass das M_w/M_n -Verhältnis zwischen 1,5 und 2,5 ist.

14. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein M_w/M_n -Verhältnis zwischen 1,7 und 2,3 hat.

15. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1, 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass es ein im wesentlichen lineares Ethylenpolymer ist, welches 0,01 bis 3 langkettige Verzweigungen/1000 Gesamtkohlenstoffatome besitzt.

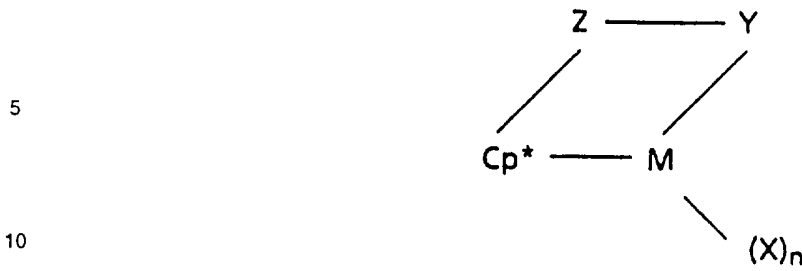
16. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Aluminiumgehalt von weniger als 20 ppm aufweist.

17. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Aluminiumgehalt von weniger als 10 ppm aufweist.

18. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Aluminiumgehalt von weniger als 5 ppm aufweist.

19. Verfahren zur Herstellung eines im wesentlichen linearen Ethylenpolymers mit einem Schmelzindexverhältnis, I_{10}/I_2 , $\geq 5,63$, einer Molekulargewichtsverteilung, M_w/M_n , die durch die Gleichung: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$ definiert ist, und einem einzigen Schmelzpeak bestimmt mittels Differenzthermoanalyse, zwischen -30 und 150°C , dadurch gekennzeichnet, dass Ethylen allein oder Ethylen und ein oder mehrere C₃-C₂₀-alpha-Olefine unter kontinuierlichen Polymerisationsbedingungen mit einer Katalysatorzusammensetzung in Kontakt gebracht wird und die Katalysatorzusammensetzung wie folgt charakterisiert ist:

a)



wobei:

M ein Metall der Gruppe 3–10, oder der Lanthanidenreihe des Periodensystems der Elemente ist;

15 Cp* eine Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, die durch einen η^5 -Bindungsmechanismus mit M verknüpft ist;

Z ein Strukturteil, welches Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und gegebenenfalls Schwefel oder Sauerstoff enthält, wobei der Strukturteil bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthalten kann, und Cp* und Z zusammen ein geschlossenes Ringsystem bilden können;

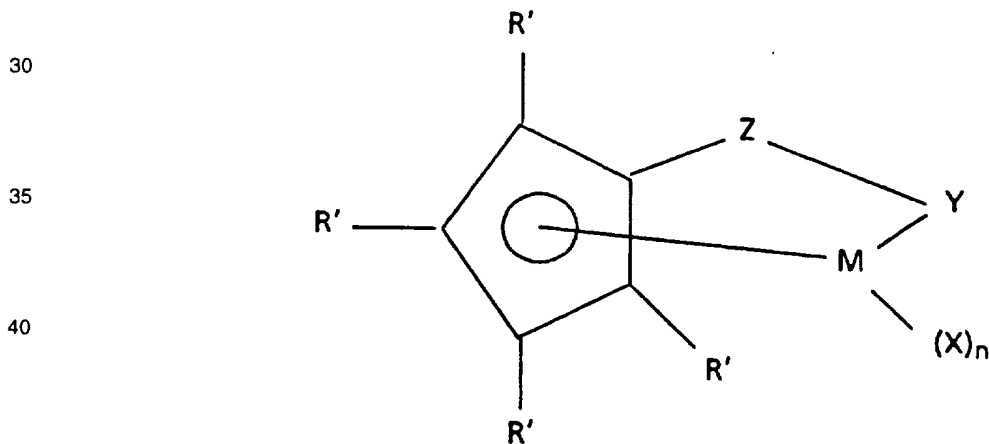
20 X bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander eine anionische Ligandengruppe oder eine neutrale Lewisbasen-Ligandengruppe mit bis zu 30 Nichtwasserstoffatomen sein kann;

n = 0, 1, 2, 3 oder 4 und um 2 niedriger als die Wertigkeit von M ist; und

Y eine anionische oder nichtionische, an Z und M gebundene Ligandengruppe ist, die Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel und bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthält, wobei gegebenenfalls Y und Z zusammen ein geschlossenes Ringsystem bilden; und

25 (b) ein aktivierender Co-Katalysator.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Komponente (a) folgender Formel entspricht:



45 wobei:

R' bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Cyano, Halogen und Kombinationen davon besteht, und bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthält;

50 X bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Hydrid, Halogen, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Aryloxy, Alkoxy, Amid, Siloxy, neutralen Lewisbasen-Liganden und Kombinationen davon besteht, und bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthält;

Y $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$, oder ein neutraler Zweielektronendonorligand ist und aus einer Gruppe gewählt wird, die aus OR^* , SR^* , NR^*_2 oder PR^*_2 besteht;

55 M ein Metall der Gruppe 3–10 oder der Lanthanidenreihe des Periodensystems der Elemente ist; und

Z SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^* = CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, GeR^*_2 , BR^* , BR^*_2 bedeutet; wobei R* bei jedem einzelnen Vorkommen unabhängig voneinander aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Silyl-, halogenierten Alkyl- und halogenierten Arylgruppen besteht, welche bis zu 20 Nichtwasserstoffatome enthalten, sowie Kombinationen davon, oder zwei oder mehrere R*-Gruppen von Y, Z oder sowohl Y und Z ein geschlossenes Ringsystem bilden; und n = 1 oder 2 ist.

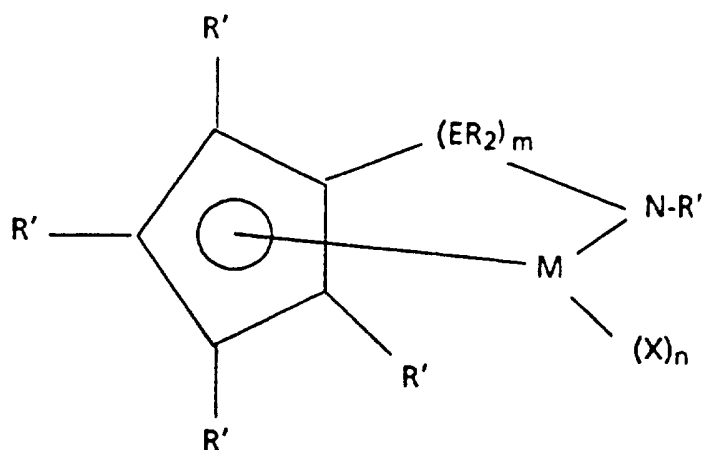
60 21. Verfahren nach Anspruch 19, worin die Komponente (a) eine Amidosilan- oder Amidoalkandiyl-Verbindung der Formel

65

5

10

15



ist, worin

20

M Titan, Zirkon oder Hafnium bedeutet, das durch einen η^5 -Bindungsmechanismus an eine Cyclopentadienylgruppe gebunden;

R' bei jedem Vorkommen unabhängig aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Wasserstoff, Silyl, Alkyl, Aryl und Kombinationen davon besteht, und bis zu 10 Kohlenstoff- oder Siliziumatome enthält;

E Silizium oder Kohlenstoff bedeutet;

25

X bei jedem Vorkommen entweder Hydrid, Halogen, Alkyl, Aryl, Aryloxy oder Alkoxy mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen bedeutet;

m 1 oder 2; und

n 1 oder 2 ist.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass Komponent (b) ein inerte, nicht koordinierender Bor-Co-Katalysator ist.

30

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Co-Katalysator Tris(pentafluorphenyl)boran ist.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren

(A) ein Gasphasenverfahren, oder

(B) ein Suspensionsverfahren, oder

35

(C) ein Lösungsverfahren, oder

(D) ein Aufschlämmungsverfahren ist.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ein Lösungsverfahren ist, dessen Polymerisationsbedingungen eine Reaktionstemperatur und eine Ethylenkonzentration beinhalten, die ausreichen, um das im wesentlichen lineare Ethylenpolymer zu bilden.

40

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsbedingungen eine Reaktionstemperatur und eine Ethylenkonzentration beinhalten, die ausreichen, um ein im wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einem I_{10}/I_2 von mindestens 8 zu bilden.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsbedingungen eine Reaktionstemperatur und eine Ethylenkonzentration beinhalten, die ausreichen, um ein im wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einem I_{10}/I_2 -Wert von mindestens 9 zu bilden.

45

28. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsbedingungen eine Reaktionstemperatur von 20–250°C, eine Ethylenkonzentration von 6,7 bis 12,5 Gew.-% bezogen auf den Reaktorinhalt, und einer Konzentration des im wesentlichen linearen Ethylenpolymers von weniger als 5 Gew.-% des Reaktorinhalts beinhalten.

50

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethylenkonzentration nicht höher als 8% des Reaktorinhalts ist und zur Bildung eines im wesentlichen linearen Ethylenpolymers mit einem I_{10}/I_2 -Wert von mindestens 8 führt.

30. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethylenkonzentration nicht höher als 6% des Reaktorinhalts ist und zur Bildung eines im wesentlichen linearen Ethylenpolymers mit einem I_{10}/I_2 -Wert von mindestens 9 führt.

55

31. Ethylenpolymer, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 27.

32. Ethylenpolymer, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30.

33. Zusammensetzung, enthaltend ein Ethylenpolymer und mindestens ein anderes natürliches oder synthetisches Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylenpolymer ein Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5 ist.

60

34. Zusammensetzung, enthaltend ein Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und mindestens ein anderes natürliches oder synthetisches Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylenpolymer

(A) ein im wesentlichen lineares Ethylen/alpha-Olefin-Polymer oder

65

(B) ein im wesentlichen lineares Ethylen-Homopolymer ist.

35. Zusammensetzung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass das synthetische Polymer ein konventionelles, Ziegler-polymerisiertes Ethylen/alpha-Olefin-Polymer ist.
36. Zusammensetzung, enthaltend ein Ethylenpolymer und mindestens ein anderes natürliches oder synthetisches Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylenpolymer ein im wesentlichen lineares Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8 ist.
37. Zusammensetzung nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass das synthetische Polymer ein konventionelles, Ziegler-polymerisiertes Ethylen/alpha-Olefin-Polymer ist.
38. Verarbeitungsprodukt, enthaltend ein Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
39. Verarbeitungsprodukt von Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass es
- (A) eine Folie oder
 (B) eine Faser oder
 (C) eine Platte oder
 (D) ein gewobener Stoff oder
 (E) ein nichtgewobener Stoff oder
 (F) ein Formteil oder
 (G) eine Draht- oder Kabelbeschichtung ist.
40. Verarbeitungsprodukt nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Blasfolie ist.
41. Verarbeitungsprodukt nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylenpolymer ein Ethylen/alpha-Olefin-Copolymer mit einer Dichte von 0,90 g/cm³ bis 0,92 g/cm³ ist.
42. Verarbeitungsprodukt nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen/alpha-Olefin-Copolymer eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,5 bis 2,5 aufweist.
43. Verarbeitungsprodukt nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Nahtfestigkeit aufweist, die gleich oder besser ist als diejenige einer Folie, welche aus einem heterogenen Ziegler-polymerisierten Polymer bei derselben Verschweissungstemperatur hergestellt wurde, wobei der Schmelzindex, die Molekulargewichtsverteilung und Dichte des im wesentlichen linearen Ethylenpolymers und des heterogenen, Ziegler-polymerisierten Polymers innerhalb $\pm 10\%$ voneinander liegen.
44. Verarbeitungsprodukt, enthaltend ein im wesentlichen lineares Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8.
45. Verarbeitungsprodukt nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, dass es
- (A) eine Folie oder
 (B) eine Faser oder
 (C) eine Platte oder
 (D) ein gewobener Stoff oder
 (E) ein nichtgewobener Stoff oder
 (F) ein Formteil oder
 (G) eine Draht- oder Kabelbeschichtung ist.
46. Verarbeitungsprodukt nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Blasfolie ist.
47. Verarbeitungsprodukt nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, dass das im wesentlichen lineare Ethylen-Polymer ein Ethylen/alpha-Olefin-Copolymer mit einer Dichte von 0,9 g/cm³ bis 0,92 g/cm³ ist.
48. Verarbeitungsprodukt nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen/alpha-Olefin-Copolymer eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,5 bis 2,5 aufweist.
49. Verarbeitungsprodukt nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Nahtfestigkeit aufweist, die gleich oder besser ist als diejenige einer Folie, welche aus einem heterogenen Zieglerpolymerisierten Polymer bei derselben Verschweissungstemperatur hergestellt wurde, wobei der Schmelzindex, die Molekulargewichtsverteilung und Dichte des im wesentlichen linearen Ethylen-Polymers und des heterogenen, Ziegler-polymerisierten Polymers innerhalb $\pm 10\%$ voneinanderliegen.
50. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Ethylen-Homopolymer ist.
51. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Interpolymer von Ethylen mit mindestens einem C₃-C₂₀-alpha-Olefin ist.
52. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Copolymer aus Ethylen und einem C₃-C₂₀-alpha-Olefin ist.
53. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Copolymer aus Ethylen und 1-Octen ist.
54. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass seine Dichte mindestens 0,87 g/cm³ ist.
55. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass seine Dichte mindestens 0,90 g/cm³ ist.
56. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass seine Dichte 0,94 g/cm³ nicht übersteigt.
57. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass seine Dichte 0,92 g/cm³ nicht übersteigt.

58. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Schmelzespannung von mindestens 2 g besitzt.

59. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Verarbeitungsindex von weniger als 15 kPoise besitzt.

5 60. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Granulatform.

61. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Raumtemperatur granulierbar ist.

62. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet dass es bei kühlen Wassertemperaturen granulierbar ist.

10 63. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Antioxidans enthält.

64. Ethylenpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein phenolisches Antioxidans und mindestens ein Phosphit-Antioxidans enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

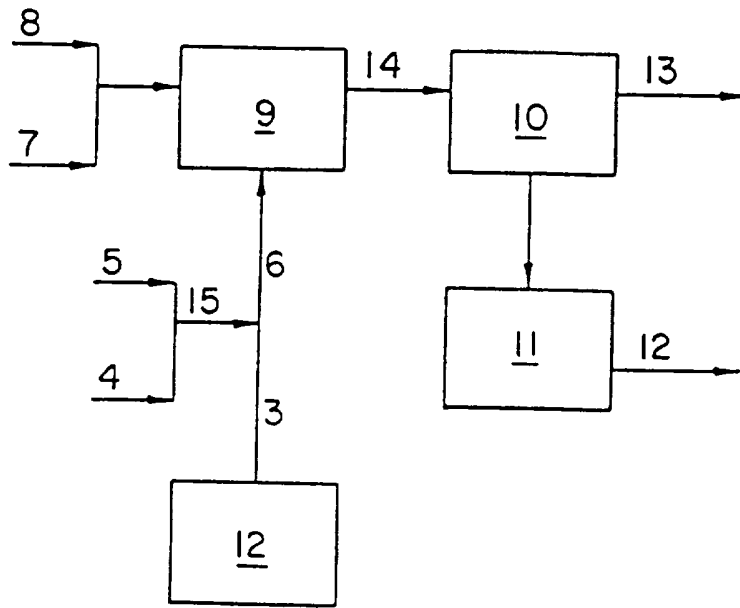


FIG. 1

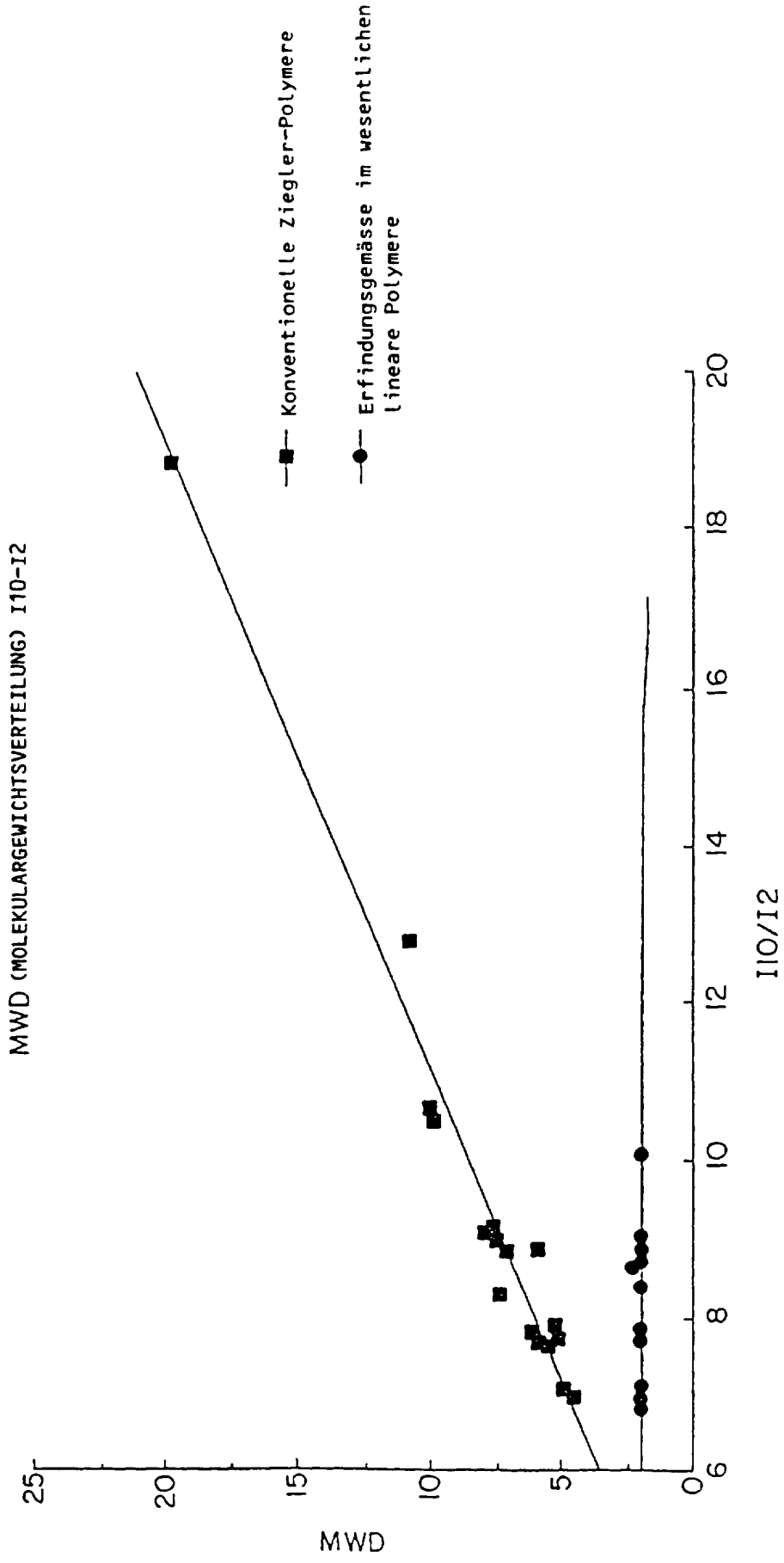
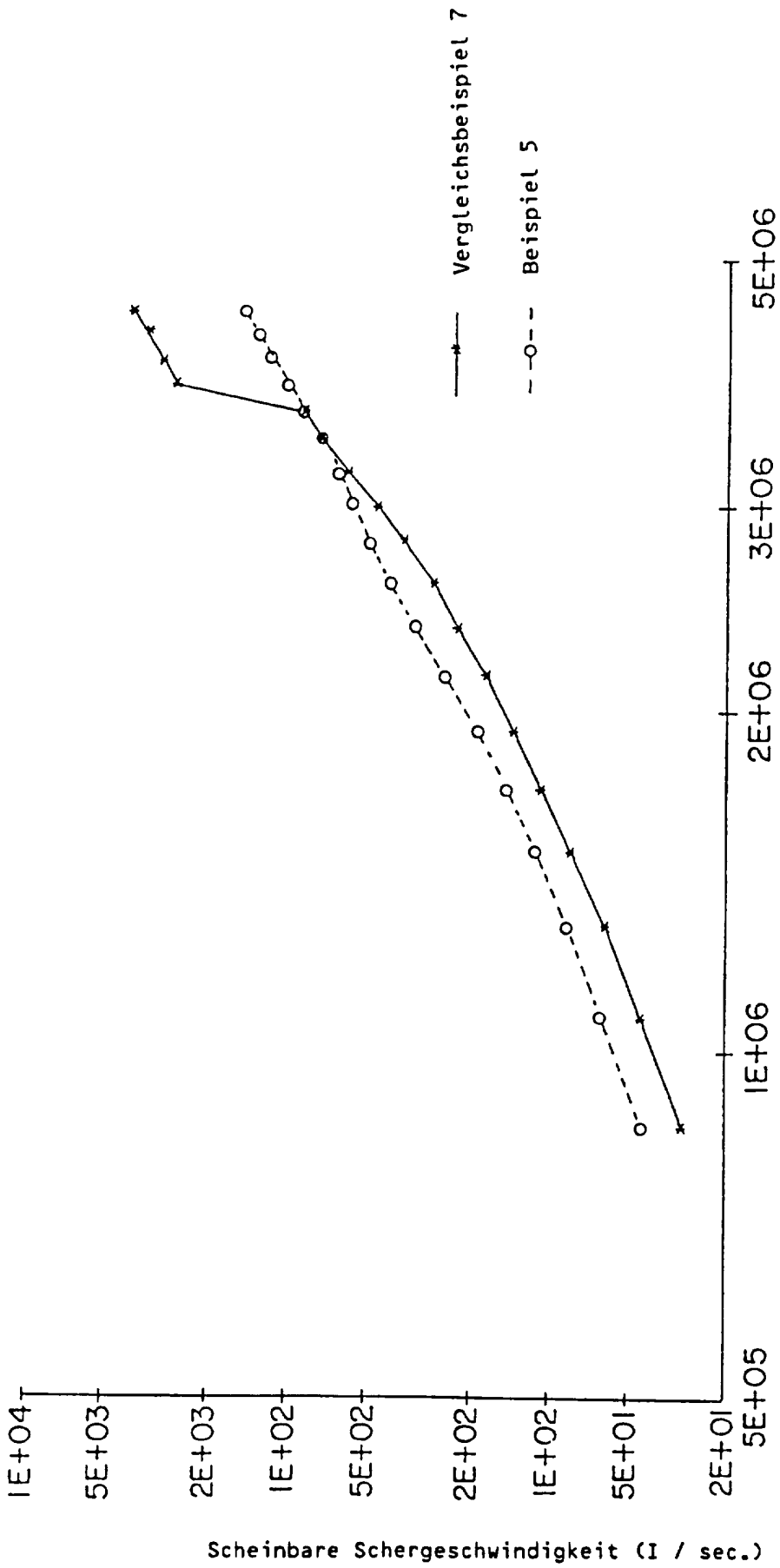


FIG. 2

SCHMELZBRUCHSTUDIE



Scheinbare Schubspannung (dyne / cm²)

FIG.3

SCHMELZBRUCHSTUDIE

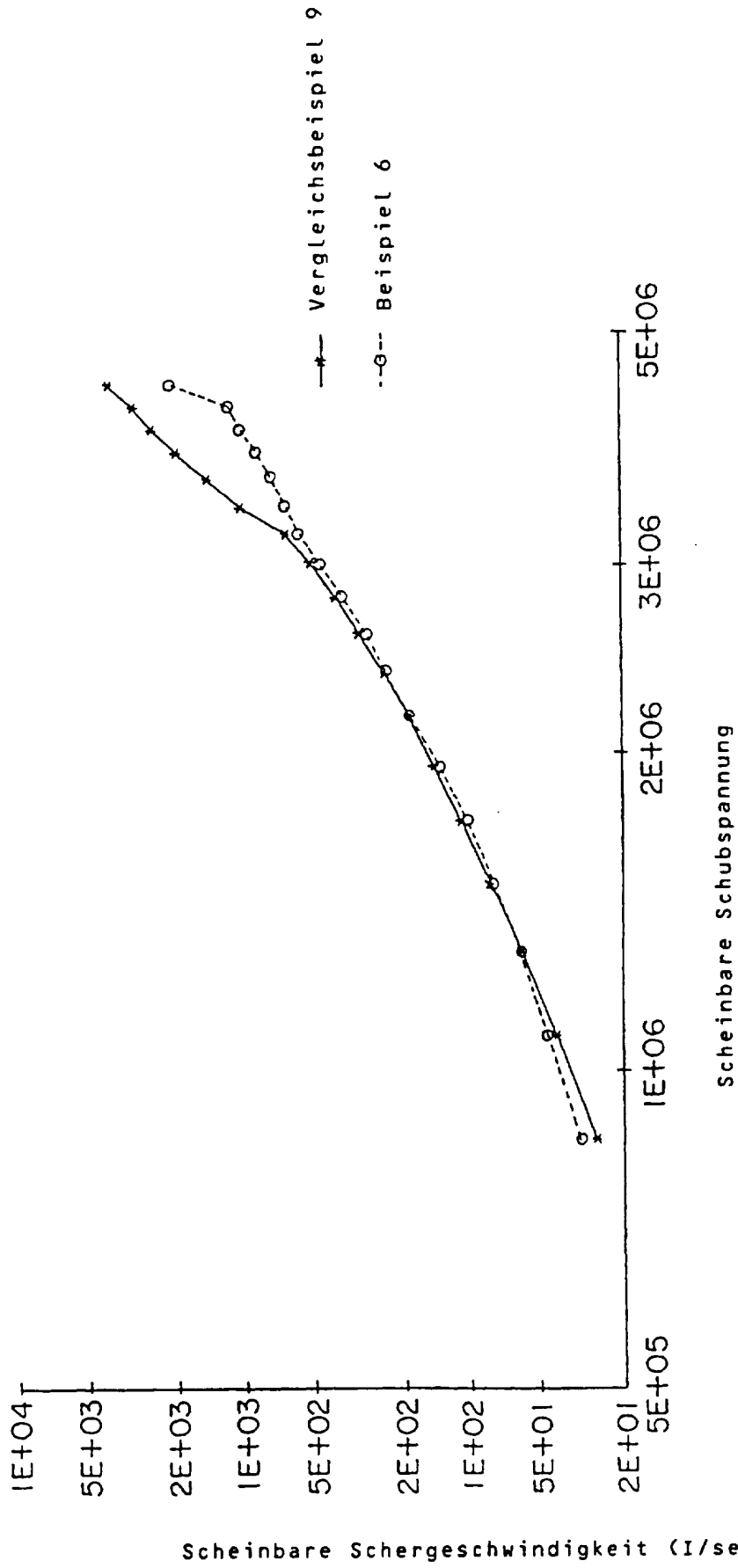


FIG.4

VERGLEICH SCHWEISSNAHTEIGENSCHAFTEN

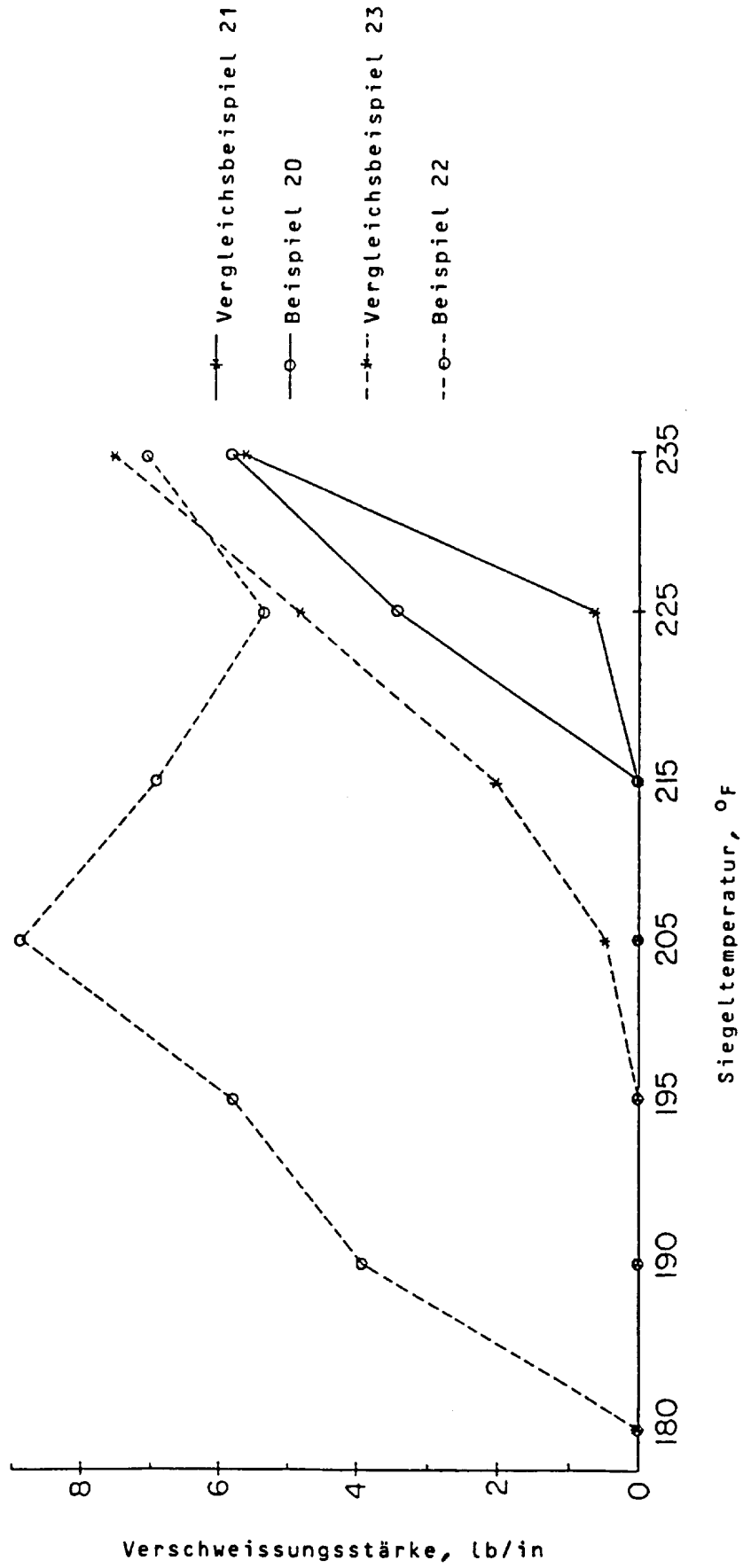


FIG.5

DYNAMISCHE SCHERVISKOSITAET

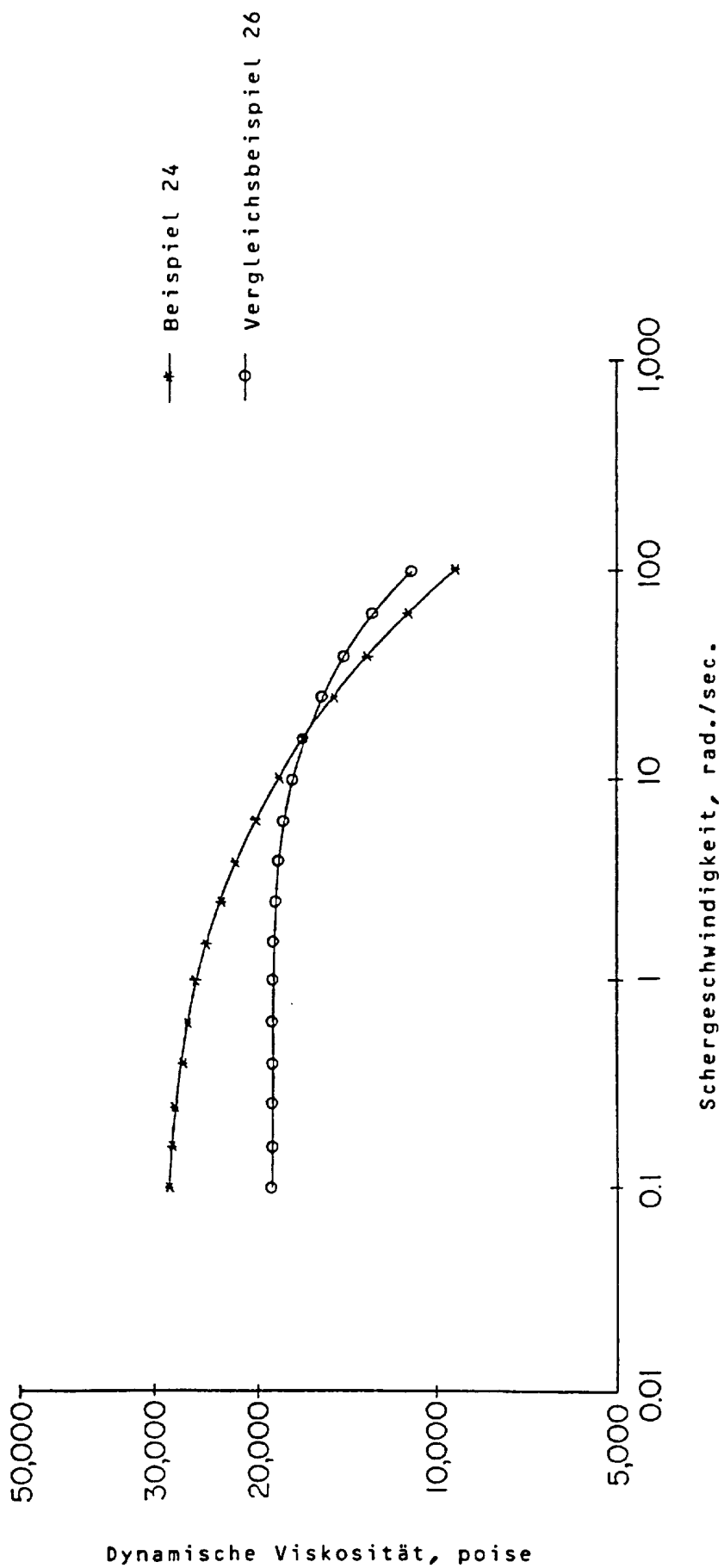
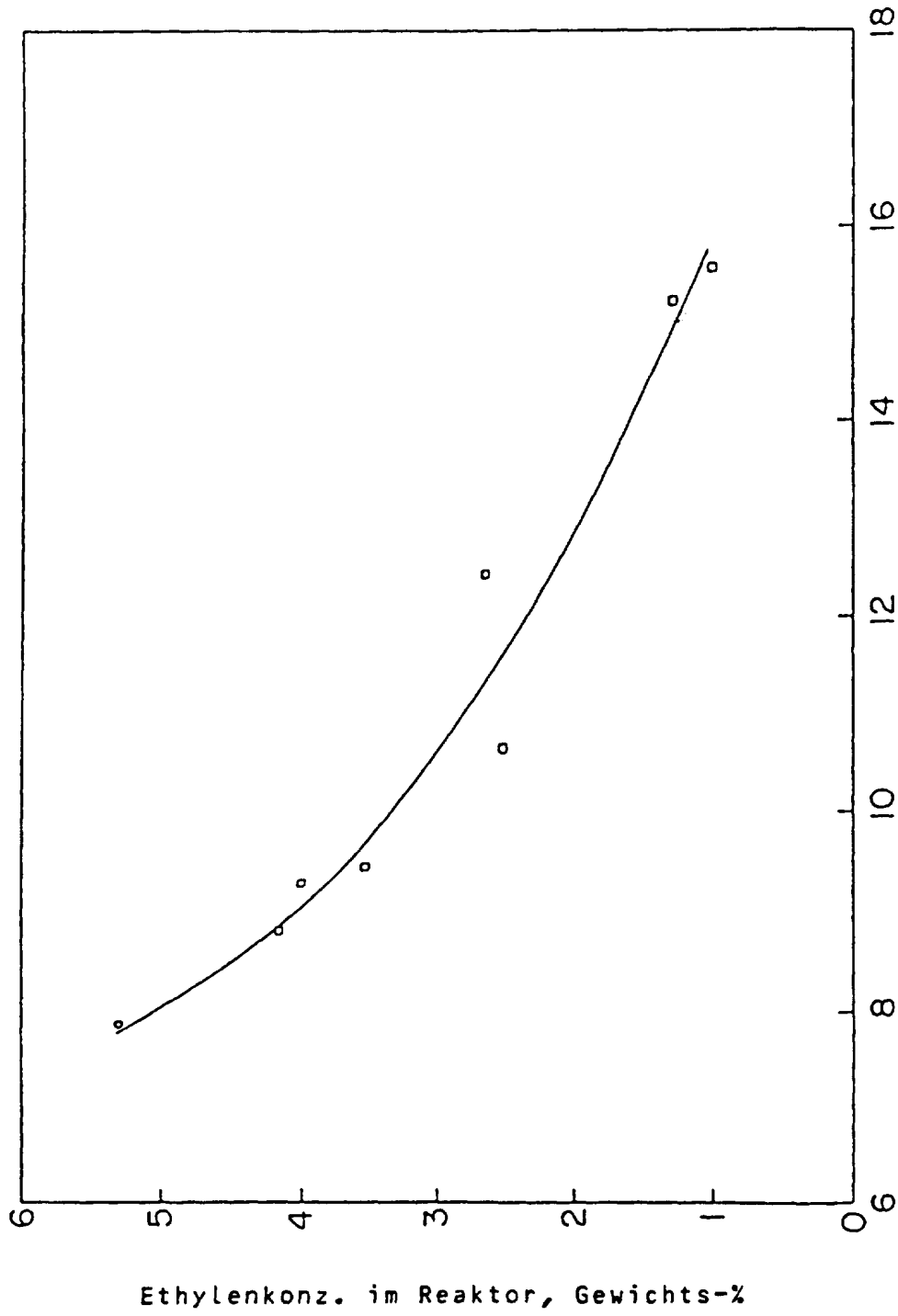


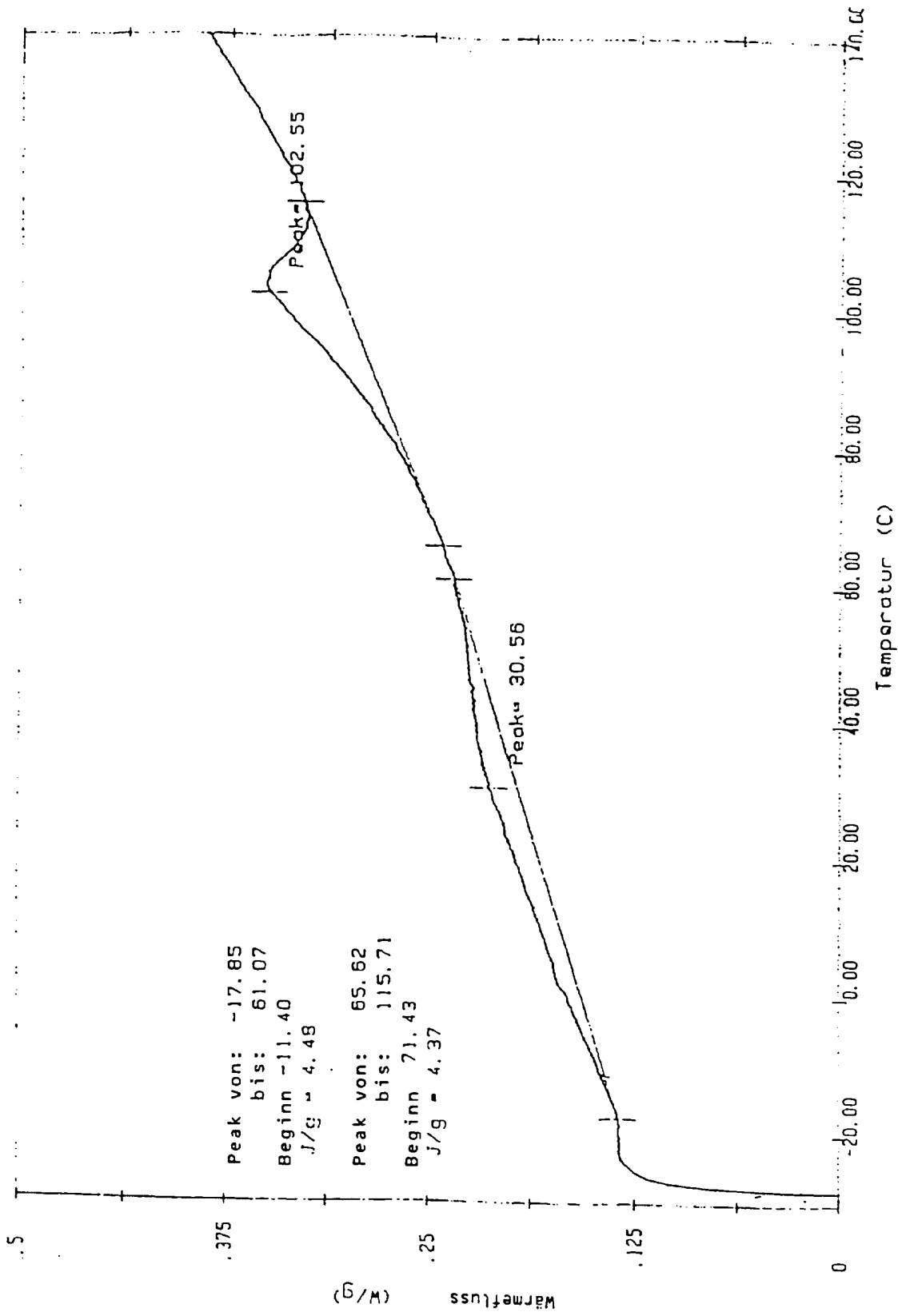
FIG.6



Produkt I10/I2

FIG.7

FIGUR 8

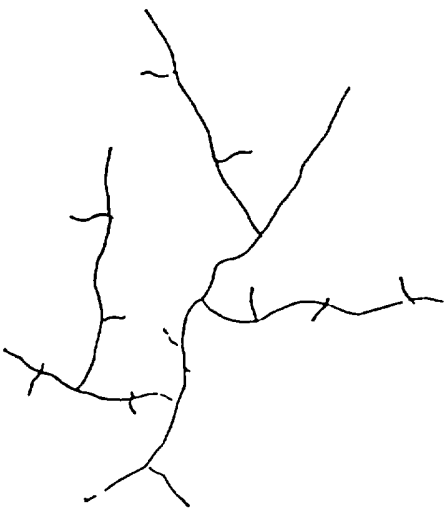


Peak von: -17.85
bis: 61.07
Beginn 11.40
J/g = 4.48

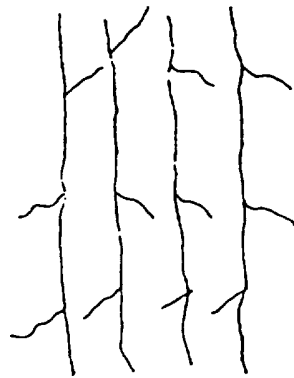
Peak von: 65.62
bis: 115.71
Beginn 71.43
J/g = 4.37

Laufgeschwindigkeit 10.0 C/min
Probengewicht 9.690 mg

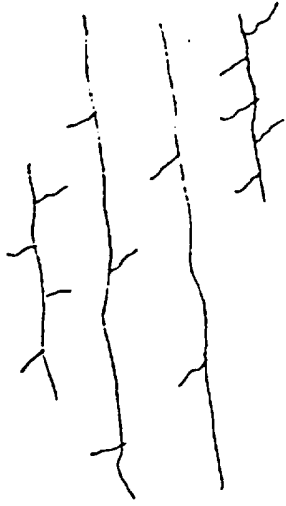
PERKIN-ELMER DSC7



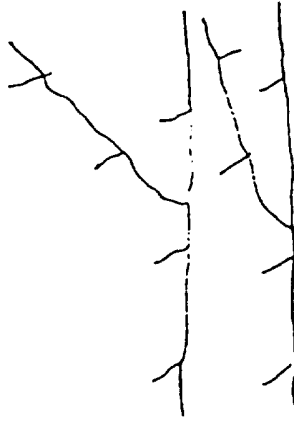
LDPE



Homogene Copolymere



LLDPE



im wesentlichen lineare
Ethylenpolymere

FIGUR 9