



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 33 139 T2** 2007.09.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 159 315 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 33 139.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/04766**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 911 105.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/052068**

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

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

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

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **06.09.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.09.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 4/649** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

(73) Patentinhaber:  
**Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US**

(74) Vertreter:  
**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:  
**FORD, Ray, Randal, Longview, TX 75605, US;  
AMES, Albert, William, Longview, TX 75605, US;  
DOOLEY, Alan, Kenneth, Longview, TX 75604, US;  
VANDERBILT, James, Jeffrey, Longview, TX 75604,  
US; WONDERS, George, Alan, Longview, TX  
75604, US**

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

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

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

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymerisationsverfahren für die Produktion eines Polyethylens und von Folien, die aus dem Polyethylen hergestellt sind.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

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

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

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

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

**[0006]** Die Verwendung von halogeniertem Kohlenwasserstoff mit Polymerisationskatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ bei der Produktion von Polyethylen ist im U.S. Patent Nr. 3,354,139 und in den europäischen Patenten Nr. EP 0 529 977 B1 und EP 703 246 A1 offenbart. Wie offenbart, können die halogenierten Kohlenwasserstoffe den Prozentsatz der Ethan-Bildung verringern, den Katalysator-Wirkungs-

grad verbessern oder für andere Wirkungen sorgen. Typisch für derartige halogenierte Kohlenwasserstoffe sind Monohalogen- und Polyhalogen-substituierte gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispielhafte aliphatische Verbindungen umfassen Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Methylenjodid, Chloroform, Bromoform, Iodoform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Tetraiodkohlenstoff, Ethylchlorid, Ethylbromid, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, Methylchloroform, Perchlorethylen und dergleichen. Beispielhafte alicyclische Verbindungen umfassen Chlorcyclopropan, Tetrachlorcyclopentan. Beispielhafte aromatische Verbindungen umfassen Chlorbenzol, Hexabrombenzol, Benzotrichlorid. Diese Verbindungen können einzeln oder als deren Mischungen verwendet werden.

**[0007]** Es ist bei der Polymerisation von Olefinen, insbesondere wenn Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ eingesetzt werden, auch wohlbekannt, gegebenenfalls Elektronendonoren zu verwenden. Derartige Elektronendonoren tragen häufig dazu bei, den Wirkungsgrad des Katalysators zu verbessern und/oder die Stereospezifität des Polymers zu steuern, wenn ein anderes Olefin als Ethylen polymerisiert wird. Elektronendonoren, typisch als Lewis-Basen bekannt, werden, wenn sie während des Katalysator-Herstellungsschrittes verwendet werden, als interne Elektronendonoren bezeichnet. Wenn Elektronendonoren nicht während Katalysator-Herstellungsschrittes verwendet werden, werden sie als externe Elektronendonoren bezeichnet. Zum Beispiel kann der externe Elektronendonator zu dem vorgeformten Katalysator, zum Prepolymer und/oder zum Polymerisationsmedium gegeben werden.

**[0008]** Die Verwendung von Elektronendonoren auf dem Gebiet der Propylen-Polymerisation ist wohlbekannt und wird hauptsächlich verwendet, um die ataktische Form des Polymers zu verringern und die Produktion des isotaktischen Polymers zu steigern. Die Verwendung von Elektronendonoren verbessert im Allgemeinen die Produktivität des Katalysators bei der Produktion von isotaktischem Polypropylen. Dies ist allgemein im U.S. Patent Nr. 4,981,930 gezeigt.

**[0009]** Auf dem Gebiet der Ethylen-Polymerisation werden, wenn Ethylen mindestens etwa 70 Gew.-% der gesamten, im Polymer vorliegenden Monomere ausmachen, Elektronendonoren verwendet, um die Molekulargewichtsverteilung (MGD) des Polymers und die Aktivität des Katalysators im Polymerisationsmedium zu steigern. Beispielhafte Patente, welche die Verwendung von internen Elektronendonoren bei der Produktion von linearem Polyethylen beschreiben, sind die U.S. Patente Nr. 3,917,575; 4,187,385; 4,256,866; 4,239,673; 4,296,223; Reissue 33,683; 4,302,565; 4,302,566; und 5,470,812.

Die Verwendung eines externen Monoether-Elektronendonors, wie Tetrahydrofuran (THF), um die Molekulargewichtsverteilung zu steuern, ist im U.S. Patent Nr. 5,055,535 aufgezeigt, und die Verwendung von externen Elektronendonoren, um die Reaktivität von Katalysator-Teilchen zu steuern, ist im U.S. Patent Nr. 5,410,002 beschrieben.

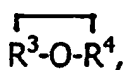
**[0010]** Die JP-A-63146905 offenbart ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen unter Verwendung eines Katalysators, der aus (A) Katalysator-Komponenten mit hoher Aktivität, die Magnesium, Titan, Halogen und Dimethylphthalat enthalten, (B) einer Organoaluminium-Verbindung und (C) einer Organophosphor-Verbindung als externem Elektronendonor erhalten wurde.

**[0011]** Die JP-A-04004206 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers aus einem Olefin unter Verwendung einer Katalysator-Zusammensetzung, die aus drei Komponenten, (A) bis (C), zusammengesetzt ist. Die Komponente (A) ist ein Katalysator vom Ziegler-Typ, der (1) Titan, Magnesium, ein Halogen und (2) eine spezielle Silicium-Verbindung enthält, die Komponente (B) ist eine Organoaluminium-Verbindung und die Komponente (C) ist eine spezielle Ether-Verbindung.

**[0012]** Erläuternde Beispiele für Elektronendonoren umfassen Carbonsäuren, Carbonsäureester, Alkohole, Ether, Ketone, Amine, Amide, Nitrile, Aldehyde, Thioether, Thioester, Kohlensäureester, Organosilicium-Verbindung, die Sauerstoffatome enthalten, und Phosphor-, Arsen- oder Antimon-Verbindungen, die durch ein Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom mit einer organischen Gruppe verbunden sind.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0013]** Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung umfasst die Einführung in ein Polymerisationsmedium, das Ethylen und gegebenenfalls (ein) andere(s) Polyolefin(e), einen Polymerisationskatalysator vom Ziegler-Natta-Typ, der mindestens einen oder mehrere interne Elektronendonoren in einer Menge enthält, die durch ein Molverhältnis von internem Elektronendonor zu Übergangsmetall-Verbindung des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ von 1:1 bis etwa 1000:1 dargestellt wird, Trimethylaluminium (TMA) als Cokatalysator, einen halogenierten Kohlenwasserstoff und mindestens eine oder mehrere externe Elektronendonor-Verbindungen enthält, welche mindestens eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung (C-O-C) der Formel 1:  $R^1-CH_2-O-CH_2-R^2$  oder Formel 2,



oder Formel 3,  $R^5-O-R^6$ , oder Formel 4,  $R^7-O(-R^8-O)_n-R^9$ , enthalten, worin n im Bereich von 1

bis 30 liegt,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente,

$R^3$  und  $R^4$  verknüpft sind und Teil einer cyclischen oder polycyclischen Struktur bilden und Kohlenwasserstoffe sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente,  $R^5$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente.

**[0014]** Mischungen von Verbindungen der Formeln 1, 2, 3 und 4 können ebenfalls hierin als externer Elektronendonor verwendet werden.

**[0015]** Der externe Elektronendonor, wie hierin definiert, und/oder das TMA können dem Polymerisationsmedium auf jede Weise zugesetzt werden. Der externe Elektronendonor, wie hierin definiert, und/oder das TMA können dem Katalysator unmittelbar vor der Zugabe in das Polymerisationsmedium zugesetzt werden oder getrennt vom Katalysator auf jede in der Technik bekannte Weise dem Polymerisa-

tionsmedium zugesetzt werden. Zum Beispiel kann der wie hierin definierte externe Elektronendonator gegebenenfalls mit dem TMA-Cokatalysator vorge-mischt werden.

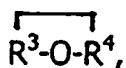
**[0016]** Weitere Ausführungsformen der Erfindung sind in den beigefügten abhängigen Ansprüchen angegeben.

**[0017]** Wenn ein Gasphasen-Fließbett-Verfahren für die Polymerisation des Ethylens verwendet wird, kann es vorteilhaft sein, den wie hierin definierten externen Elektronendonator vor dem Wärmeabfuhrmittel, zum Beispiel dem Wärmeaustauscher, zuzusetzen, um die Geschwindigkeit des Fouling des Wärmeabfuhrmittels zu verlangsamen.

**[0018]** Jeder Bezug herein auf die Elemente der Gruppen des Periodensystems wird unter Bezugnahme auf das Periodensystem der Elemente vorgenommen, wie es in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985, veröffentlicht ist. In diesem Format werden die Gruppen von 1 bis 18 nummeriert.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0019]** Die vorliegenden Erfinder haben ein verbessertes Verfahren zur Erzeugung von Polyethylen entdeckt. Das Verfahren beinhaltet die unerwartete Entdeckung der Brauchbarkeit einer speziellen Kombination eines Ziegler-Natta-Katalysators, der mindestens einen oder mehrere interne Elektronendonoren in einer Menge, die durch ein Molverhältnis von internem Elektronendonator zur Übergangsmetall-Verbindung des Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ von 1:1 bis etwa 1000:1 dargestellt wird, einen Trimethylaluminium (TMA)-Cokatalysator, einen halogenierten Kohlenwasserstoff und mindestens einen oder mehrere externe Elektronendonator-Verbindungen enthält, welche mindestens eine Kohlenstoff Sauerstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung (C-O-C) der Formel 1:  $R^1-CH_2-O-CH_2-R^2$  oder Formel 2,



oder Formel 3,  $R^5-O-R^6$ , oder Formel 4,  $R^7-O(-R^8-O)_n-R^9$ , enthalten, worin n im Bereich von 1 bis 30 liegt,

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und

$R^3$  und  $R^4$  verknüpft sind und Teil einer cyclischen oder polycyclischen Struktur bilden und Kohlenwasserstoffe sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und  $R^5$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente.

**[0020]** Mischungen von Verbindungen der Formeln 1, 2, 3 und 4 können ebenfalls hierin als externer Elektronendonator verwendet werden.

**[0021]** Beispiele für die Gruppen  $R^1$  und  $R^2$ , die zur Verwendung herein geeignet sind, sind Wasserstoff,  $C_{1-30}$ -Alkyl,  $C_{2-30}$ -Alkenyl,  $C_{4-30}$ -Dienyl,  $C_{3-30}$ -Cycloalkyl,  $C_{3-30}$ -Cycloalkenyl,  $C_{4-30}$ -Cyclodienyl,  $C_{6-30}$ -Aryl,  $C_{7-30}$ -Aralkyl und  $C_{7-30}$ -Alkaryl. Beispiele sind auch Kohlenwasserstoffe, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 1 bis 30 Heteroatome eines Elements oder Mischungen davon der Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente enthalten, wie zum Beispiel  $B_{1-30}$ -Borokohlenwasserstoffe,  $Si_{1-30}$ -Silakohlenwasserstoffe,  $P_{1-30}$ -Phosphakohlenwasserstoffe,  $S_{1-30}$ -Thiakohlenwasserstoffe,  $Cl_{1-30}$ -Chlorkohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe, die Mischungen von Halogenen enthalten.

**[0022]** Beispiele für die Kohlenwasserstoffgruppen  $R^3$  und  $R^4$ , die zur Verwendung herein geeignet sind, sind  $C_{1-30}$ -Alkyl,  $C_{2-30}$ -Alkenyl,  $C_{4-30}$ -Dienyl,  $C_{3-30}$ -Cycloalkyl,  $C_{3-30}$ -Cycloalkenyl,  $C_{4-30}$ -Cyclodienyl,  $C_{6-30}$ -Aryl,  $C_{7-30}$ -Aralkyl und  $C_{7-30}$ -Alkaryl, worin  $R^3$  und

R<sup>4</sup> verknüpft sind und Teil einer cyclischen oder polycyclischen Struktur bilden. Beispiele sind auch Kohlenwasserstoffe, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 1 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon der Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente enthalten, wie zum Beispiel B<sub>1-30</sub>-Borokohlenwasserstoffe, Si<sub>1-30</sub>-Silakohlenwasserstoffe, P<sub>1-30</sub>-Phosphakohlenwasserstoffe, S<sub>1-30</sub>-Thiakohlenwasserstoffe, Cl<sub>1-30</sub>-Chlorkohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe, die Mischungen von Halogenen enthalten, worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> verknüpft sind und Teil einer cyclischen oder polycyclischen Struktur bilden.

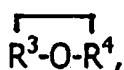
**[0023]** Beispiele für die Gruppe R<sup>5</sup>, die zur Verwendung hierin geeignet ist, sind C<sub>6-30</sub>-Aryl und C<sub>7-30</sub>-Aralkyl. Beispiele sind auch substituierte und unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 1 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon der Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente enthalten, wie zum Beispiel B<sub>1-30</sub>-Borokohlenwasserstoffe, Si<sub>1-30</sub>-Silakohlenwasserstoffe, P<sub>1-30</sub>-Phosphakohlenwasserstoffe, S<sub>1-30</sub>-Thiakohlenwasserstoffe, Cl<sub>1-30</sub>-Chlorkohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe, die Mischungen von Halogenen enthalten.

**[0024]** Beispiele für die Gruppen R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup>, die zur Verwendung hierin geeignet sind, sind C<sub>1-30</sub>-Alkyl, C<sub>2-30</sub>-Alkenyl, C<sub>4-30</sub>-Dienyl, C<sub>3-30</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3-30</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>4-30</sub>-Cyclodienyl, C<sub>6-30</sub>-Aryl, C<sub>7-30</sub>-Aralkyl und C<sub>7-30</sub>-Alkaryl. Beispiele sind auch Kohlenwasserstoffe, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 1 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon der Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente enthalten, wie zum Beispiel B<sub>1-30</sub>-Borokohlenwasserstoffe, Si<sub>1-30</sub>-Silakohlenwasserstoffe, P<sub>1-30</sub>-Phosphakohlenwasserstoffe, S<sub>1-30</sub>-Thiakohlenwasserstoffe, Cl<sub>1-30</sub>-Chlorkohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe, die Mischungen von Halogenen enthalten.

**[0025]** Beispiele für Verbindungen der Formel 1, R<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-R<sup>2</sup>, die hierin verwendet werden können, sind Verbindungen, die eine C-O-C-Verknüpfung enthalten, wie Alkyl-, Alkenyl-, Dienyl- und Aryl-substituierte Verbindungen. Spezielle Beispiele sind Dimethylether; Diethylether; Dipropylether; Dibutylether; Dipentylether; Diisoamylether; Dihexylether; Dioctylether; Dibenzylether; Diallylether; Allylmethylether; Allylethylether; Allylbenzylether; Benzylmethylether; Benzylethylether; Butylmethylether; Butylethylether; Isoamylmethylether; Isoamylethylether; Isoamylpropylether; Isoamylbutylether. Beispiele für Kohlenwasserstoffe der Formel 1, die Heteroatome der Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente enthalten, sind auch Bis(trimethylsilylmethyl)ether; Trimethylsilylethylmethylether;

Bis(2,2,2-trifluorethyl)ether; Benzyl-3-brompropylether; Benzyl-3-brom-2-chlorpropylether; Benzylchlor-methylether; Butyl-2-chlorethylether; Chlormethylmethylether; Chlormethylethylether; Dimethyl-2-methoxyethylborat; Dimethylmethoxymethylborat; Dimethoxy-2-methoxyethylboran; Diphenyl-2-methoxyethylphosphin; Diphenylmethoxymethylphosphin; 2-(2-Thienyl)ethylethylether; 2-(2-Thienyl)ethyl-methylether; 2-(3-Thienyl)ethylethylether; 2-(3-Thienyl)ethylmethylether; 2-(2-Methoxymethyl)-1,3,2-dioxaphospholan; 1-(2-Methoxyethyl)pyrrol; 1-(2-Methoxyethyl)pyrazol; 1-(2-(Methoxyethyl)imidazol; und 2-(2-Methoxyethyl)pyridin.

**[0026]** Beispiele für Verbindungen der Formel 2,



hierin verwendet werden können, sind cyclische Verbindungen, in denen R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> verknüpft sind und Teil einer cyclischen oder polycyclischen Struktur bilden, wie zum Beispiel Ethylenoxid; Propylenoxid, 1,2-Epoxybutan; 2,3-Epoxybutan; 1,2-Epoxybut-3-en; Cyclopentenoxid; Trimethylenoxid; Styroloxid; 3,3-Dimethyloxetan; Furan; 2,3-Dihydrofuran; 2,5-Dihydrofuran; Tetrahydrofuran; 2-Methyltetrahydrofuran; 2,5-Dimethyltetrahydrofuran; 4,5-Dihydro-2-methylfuran; 2-Methylfuran; 2-Ethylfuran; 2-tert-Butylfuran; 2,5-Dimethylfuran; 2,3-Dimethylfuran; 1,2-Pyran; 1,4-Pyran; Tetrahydropyran; 3-Methyltetrahydropyran; Oxocan; 2,3-Benzofuran; 2,3-Dihydrobenzofuran; 2-Methylbenzofuran; Phthalan; Dibenzofuran; Xanthen; Chroman; Isochroman und dergleichen. Beispiele für cyclische Verbindungen der Formel 2, die mehr als eine C-O-C-Verknüpfung enthalten, sind auch 2,5-Dimethoxyfuran; 2-Methoxyfuran; 3-Methoxyfuran; 2-Methoxytetrahydropyran; 3-Methoxytetrahydropyran; 2,3-Dioxolan; 2-Methyl-1,3-Dioxolan; 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan; 2-Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan; 2,2-Tetramethylen-1,3-dioxolan; 2,2-pentamethylen-1,3-dioxolan; 2-Vinyl-1,3-dioxolan; 2-Methoxy-1,3-dioxolan; 1,4-Dioxaspiro[4.4]non-6-en; 1,4,9,12-Tetraoxaspiro[4.2.4.2]tetradecan; 1,3-Dioxan; 1,4-Dioxan; 4-Methyl-1,3-dioxan; 1,3,5-Trioxan; 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]undecan, 12-Krone-4; 15-Krone-5; cis-4,7-Dihydro-1,3-dioxepin; 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan; 3,4-Epoxytetrahydrofuran; 2,2-Dimethyl-4-vinyl-1,3-dioxolan und dergleichen. Beispiele für Kohlenwasserstoffe der Formel 2, die Heteroatome der Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente enthalten, sind auch Epichlorhydrin; 3-Bromfuran; 2-Chlormethyl-1,3-dioxolan; 4-Chlortetrahydropyran; Tri-2-furylphosphin; 1-Furfurylpyrrol; Dimethyl-3-furylmethylborat; 2-Trimethylsilylfuran; 3-Trimethylsilylfuran; 2-Trimethylsilyl-1,3-dioxolan; 2-(3-Thienyl)-1,3-dioxolan; 2-Bromchlormethyl-1,3-dioxolan; Oxazol; 1,3,4-Oxydiazol; 3,4-Dichlor-1,2-epoxybutan; und 3,4-Dibrom-1,2-epoxybutan.

**[0027]** Beispiele für Verbindungen der Formel 3,  $R^5-O-R^6$ , die hierin verwendet werden können, sind Verbindungen, die eine C-O-C-Verknüpfung enthalten, wie Alkyl-, Alkenyl-, Dienyl- und Aryl-substituierte aromatische Verbindungen. Spezielle Beispiele sind Diphenylether; Bis(2-tolyl)ether; Bis(3-tolyl)ether; Bis(1-naphthyl)ether; Bis(2-naphthyl)ether; Allylphenylether; Allyl-2-tolyether; Allyl-3-tolyether; Allyl-1-naphthylether; Allyl-2-naphthylether; Benzylphenylether; Benzyl-2-tolyether; Benzyl-3-tolyether; Benzyl-1-naphthylether; Benzyl-2-naphthylether; Ethylphenylether; Ethyl-2-tolyether; Ethyl-3-tolyether; Ethyl-1-naphthylether; Ethyl-2-naphthylether; Methylphenylether; Methyl-2-tolyether; Methyl-3-tolyether; Methyl-1-naphthylether; Methyl-2-naphthylether und dergleichen. Beispiele für Kohlenwasserstoffe der Formel 3, die Heteroatome der Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente enthalten, sind auch 2-Ethoxy-1-methylpyrrol; 3-Methoxy-1-methylpyrrol; 2-Ethoxythiophen; 3-Methoxythiophen; 3-Methoxy-1-methylpyrazol; 4-Methoxy-1-methylpyrazol; 5-Methoxy-1-methylpyrazol; 2-Methoxy-1-methylimidazol; 4-Methoxy-1-methylimidazol; 5-Methoxy-1-methylimidazol; 3-Methoxy-1-phenylpyrazol; 4-Methoxy-1-phenylpyrazol; 5-Methoxy-1-phenylpyrazol; 2-Methoxy-1-phenylimidazol; 4-Methoxy-1-phenylimidazol; 5-Methoxy-1-phenylimidazol; 4-Methoxy-1-methyl-1,2,3-triazol; 5-Methoxy-1-methyl-1,2,3-triazol; 4-Methoxy-1-phenyl-1,2,3-triazol; 5-Methoxy-1-phenyl-1,2,3-triazol; 3-Methoxy-1-methyl-1,2,4-triazol; 5-Methoxy-1-methyl-1,2,4-triazol; 3-Methoxy-1-phenyl-1,2,4-triazol; 5-Methoxy-1-phenyl-1,2,4-triazol; 5-Methoxy-1-methyltetrazol; 5-Methoxy-1-phenyltetrazol; 3-Methoxyisoxazol; 4-Methoxyisoxazol; 5-Methoxyisoxazol; 2-Methoxyoxazol; 4-Methoxyoxazol; 5-Methoxyoxazol; 3-Methoxy-1,2,4-oxadiazol; 5-Methoxy-1,2,4-oxadiazol; 2-Methoxy-1,3,4-oxadiazol; 3-Methoxyisothiazol; 4-Methoxyisothiazol; 5-Methoxyisothiazol; 2-Methoxythiazol; 4-Methoxythiazol; 5-Methoxythiazol; 2-Methoxypyridin; 3-Methoxypyridin; 4-Methoxypyridin; 3-Methoxypyridazin; 4-Methoxypyridazin; 2-Methoxypyrimidin; 4-Methoxypyrimidin; 5-Methoxypyrimidin; 2-Methoxypyrazin; 3-Methoxy-1,2,4-triazin; 5-Methoxy-1,2,4-triazin; 6-Methoxy-1,2,4-triazin; und 2-Methoxy-1,3,5-triazin.

**[0028]** Beispiele für Verbindungen der Formel 4,  $R^7-O(-R^8-O)_n-R^9$ , d.h. Verbindungen, die mehr als eine C-O-C-Verknüpfung enthalten und hierin verwendet werden können, sind Alkyl-, Alkenyl-, Dienyl- und Aryl-substituierte Verbindungen, worin n im Bereich von 1 bis 30 liegt. Spezielle Beispiele sind Dimethoxymethan; 1,1-Dimethoxyethan; 1,1,1-Trimethoxyethan; 1,1,1-Triethoxyethan; 1,1,2-Trimethoxyethan; 1,1-Dimethoxypropan; 1,2-Dimethoxypropan; 2,2-Dimethoxypropan; 1,3-Dimethoxypropan; 1,1,3-Trimethoxypropan; 1,4-Dimethoxybutan; 1,2-Dimethoxybenzol; 1,3-Dimethoxybenzol; 1,4-Dimethoxybenzol; Ethylenglycoldimethylether; Ethyl-

lenglycoldiethylether; Ethylenglycoldivinylether; Ethylenglycoldiphenylether; Ethylenglycoldicyclopentylether; Ethyleneglycol-tert-butylmethylether; Ethylenglycol-tert-butylethylether; Di(ethylenglycol)dimethylether; Di(ethylenglycol)diethylether; Di(ethylenglycol)dibutylether; D(ethylenglycol)-tert-butylmethylether; Tri(ethylenglycol)dimethylether; Tri(ethylenglycol)diethylether; Tetra(ethylenglycol)dimethylether; Tetra(ethylenglycol)diethylether; 2-(2-Ethylhexyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-Isopropyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Butyl-1,3-dimethoxypropan; 2-sek-Butyl-1,3-dimethoxypropan; 2-tert-Butyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Cyclohexyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Phenyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Cumyl-1,3-dimethoxypropan; 2-(2-Phenylethyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-(2-Cyclohexylethyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-(p-Chlorphenyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-(p-Fluorphenyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-(Diphenylmethyl)-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Dicyclohexyl-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Diethyl-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Dipropyl-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Diisopropyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-ethyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-propyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-butyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-benzyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-methylcyclohexyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Bis(2-cyclohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan und dergleichen. Beispiele für Verbindungen der Formel 4, die Heteroatome der Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente enthalten, sind Ethylenglycolbis(trimethylsilylmethyl)ether, Di(ethylenglycol)methyltrimethylsilylether, Tris(2-methoxyethyl)borat und Ethylenglycolchlormethylbrommethylether.

**[0029]** Bevorzugt zur Verwendung hierin als externe Elektronendonoren sind Dimethylether; Diethylether; Dipropylether; Dibutylether; Diisoamylether; Dibenzylether; Butylmethylether; Butylethylether; Chlormethylmethylether; Trimethylsilylmethylmethylether; Bis(trimethylsilylmethyl)ether; Bis(2,2,2-trifluorethyl)ether; Ethylenoxid; Propyleneoxid; 1,2-Epoxybutan; Cyclopentenoxid; Epichlorhydrin; Furan; 2,3-Dihydrofuran; 2,5-Dihydrofuran; Tetrahydrofuran; 2-Methyltetrahydrofuran; 2,5-Dimethyltetrahydrofuran; 2-Methylfuran; 2,5-Dimethylfuran; Tetrahydropyran; 1,2-Epoxybut-3-en; Styroloxid; 2-Ethylfuran; Oxazol; 1,3,4-Oxadiazol; 3,4-Dichlor-1,2-epoxybutan; 3,4-Dibrom-1,2-epoxybutan; Dimethoxymethan; 1,1-Dimethoxyethan; 1,1,1-Trimethoxymethan; 1,1,1-Trimethoxyethan; 1,1,2-Trimethoxyethan; 1,1-Dimethoxypropan; 1,2-Dimethoxypropan; 2,2-Dimethoxypropan; 1,3-Dimethoxypropan; 1,1,3-Trimethoxypropan; 1,4-Dimethoxybutan; 1,2-Dimethoxybenzol; 1,3-Dimethoxybenzol; 1,4-Dimethoxybenzol; Ethylenglycoldimethylether; Di(ethylenglycol)dimethylether; Di(ethylenglycol)diethylether; Di(ethylenglycol)dibutylether; Di(ethylenglycol)-tert-butylmethylether; Tri(ethylenglycol)dimethylether; Tri(ethylen-

glycol)diethylether; Tetra(ethylenglycol)dimethylether; 2,2-Diethyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-ethyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methoxyfuran; 3-Methoxyfuran; 1,3-Dioxolan; 2-Methyl-1,3-dioxolan; 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan; 2-Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan; 2,2-Tetramethylen-1,3-dioxolan; 2,2-Pentamethylen-1,3-dioxolan; 1,3-Dioxan; 1,4-Dioxan; 4-Methyl-1,3-dioxan; 1,3,5-Trioxan und 3,4-Epoxytetrahydrofuran.

**[0030]** Am meisten bevorzugt zur Verwendung hierin als externer Elektronendonator sind Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylmethylpropylether, Dibutylether, Dioctylether, Trimethylenoxid und Tetrahydrofuran.

**[0031]** Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung jedes geeigneten Verfahrens durchgeführt werden. Zum Beispiel kann eine Polymerisation in Suspension, in Lösung, in superkritischem oder in Gasphasen-Medium verwendet werden. Alle diese Polymerisationsverfahren sind in der Technik wohlbekannt.

**[0032]** Ein besonders wünschenswertes Verfahren zur Produktion von Polyethylen-Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Gasphasen-Polymerisationsverfahren, das vorzugsweise einen Fließbett-Reaktor verwendet. Diese Art Reaktor und Mittel zum Betreiben des Reaktors sind wohlbekannt und vollständig in den U.S. Patenten Nr. 3,709,853; 4,003,712; 4,011,382; 4,012,573; 4,302,566; 4,543,399; 4,882,400; 5,352,749; 5,541,270; im kanadischen Patent Nr. 991,798 und im belgischen Patent Nr. 839,389 beschrieben. Diese Patente offenbaren Gasphasen-Polymerisationsverfahren, in denen das Polymerisationsmedium entweder mechanisch gerührt oder durch den kontinuierlichen Strom des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels fluidisiert wird.

**[0033]** Im Allgemeinen kann das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung als kontinuierliches Gasphasenverfahren, wie ein Fließbettverfahren, bewirkt werden. Ein Fließbett-Reaktor zur Verwendung im Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst typisch eine Reaktionszone und eine sogenannte Geschwindigkeitsverringerungszone. Die Reaktionszone umfasst ein Bett aus wachsenden Polymereteilchen, gebildeten Polymerteilchen und einer geringeren Menge an Katalysatorpartikeln und wird durch den kontinuierlichen Strom des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels fluidisiert, um Polymerisationswärme durch die Reaktionszone abzuführen. Gegebenenfalls kann etwas der rezirkulierten Gase abgekühlt und komprimiert werden, um Flüssigkeiten zu bilden, welche die Wärmeabfuhrkapazität des zirkulierenden Gasstroms erhöhen, wenn er wieder der Reaktionszone zugeführt wird. Eine geeignete Gasstromflüssigkeit kann leicht durch einfache

Experimente bestimmt werden. Die Ergänzung von gasförmigem Monomer zum zirkulierenden Gasstrom geschieht mit einer Geschwindigkeit gleich der Geschwindigkeit, mit der teilchenförmiges Polymerprodukt und Monomer, das damit assoziiert ist, aus dem Reaktor abgezogen wird, und die Zusammensetzung des Gases, das durch den Reaktor tritt, wird so eingestellt, dass im Wesentlichen eine Fließgleichgewichts-Gaszusammensetzung innerhalb der Reaktionszone aufrechterhalten wird. Das die Reaktionszone verlassende Gas wird durch die Geschwindigkeitsverringerungszone geleitet, wo mitgeschleppte Teilchen entfernt werden. Feinere mitgeschleppte Teilchen und Staub können in einem Zyklon und/oder Feinfilter entfernt werden. Das Gas wird durch einen Wärmeaustauscher geleitet, in dem die Polymerisationswärme abgeführt wird, in einem Verdichter verdichtet und dann in die Reaktionszone zurückgeführt.

**[0034]** In mehr Einzelheiten liegt die Reaktortemperatur des Fließbettverfahrens hierin im Bereich von etwa 30°C bis etwa 110°C. Im Allgemeinen wird die Reaktortemperatur bei der höchsten Temperatur gehalten, die verwirklicht werden kann, wenn man die Sintertemperatur des Polymers im Reaktor berücksichtigt.

**[0035]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist für die Produktion von Homopolymeren von Ethylen und/oder Copolymeren, Terpolymeren von Ethylen und mindestens einem oder mehreren anderen Olefinen geeignet. Bevorzugt sind die Olefine alpha-Olefine. Die Olefine können zum Beispiel 3 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Lineare Polyethylene sind zur Herstellung hierin durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt. Derartige lineare Polyethylene sind bevorzugt lineare Homopolymere von Ethylen und lineare Copolymere von Ethylen und mindestens einem alpha-Olefin, worin der Ethylen-Gehalt mindestens etwa 70 Gew.-% der gesamten beteiligten Monomere beträgt. Beispielfähige alpha-Olefine, die hierin verwendet werden können, sind Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 4-Methylpent-1-en, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen und dergleichen. Ebenfalls hierin verwendbar sind Polyene, wie 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, 4-Vinylcyclohex-1-en, 1,5-Cyclooctadien, 5-Vinyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen und Olefine, die in situ im Polymerisationsmedium gebildet werden. Wenn Olefine in situ im Polymerisationsmedium gebildet werden, kann die Bildung von linearen Polyethylenen stattfinden, die langkettige Verzweigungen enthalten.

**[0036]** Die Polymerisationsreaktion der vorliegenden Erfindung wird in Anwesenheit eines Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ durchgeführt. Im Verfahren der vorliegenden Erfindung kann der Katalysator auf jede in der Technik bekannte Weise eingeführt

werden. Zum Beispiel kann der Katalysator direkt in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen rieselfähigen Pulvers in das Polymerisationsmedium eingeführt werden. Der Katalysator kann auch in Form eines deaktivierten Katalysators oder in Form eines Vorpolymers verwendet werden, welches durch In-Kontakt-Bringen des Katalysators mit einem oder mehreren Olefinen in Anwesenheit eines Cokatalysators erhalten wird. In der vorliegenden Erfindung enthält der Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ mindestens einen oder mehrere interne Elektronendonoren.

**[0037]** Bei der Herstellung der hierin verwendeten Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ werden mindestens einer oder mehrere interne Elektronendonoren eingeführt. Es kann jeder in der Technik bekannte interne Elektronendonor verwendet werden. Der interne Elektronendonor wird in einer Menge eingebracht, die durch ein Molverhältnis von internem Elektronendonor zur Übergangsmetall-Verbindung des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ von 1:1 bis etwa 1000:1 dargestellt wird.

**[0038]** Die Ziegler-Natta-Katalysatoren sind in der Industrie wohlbekannt. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren umfassen in der einfachsten Form eine Übergangsmetall-Verbindung und eine organometallische Cokatalysator-Verbindung. Das Metall der Übergangsmetall-Verbindung ist ein Metall der Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente, wie in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985, veröffentlicht. In diesem Format sind die Gruppen mit 1–18 nummeriert. Beispiele für derartige Übergangsmetalle sind Titan, Zirkonium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und dergleichen und deren Mischungen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Chrom und in einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall Titan. Der Ziegler-Natta-Katalysator kann gegebenenfalls Magnesium und Chlor enthalten. Derartige Magnesium- und Chlor-haltige Katalysatoren können auf irgendeine in der Technik bekannte Weise hergestellt werden.

**[0039]** Jeder interne Elektronendonor kann bei der Herstellung des Ziegler-Natta-Katalysators verwendet werden. Erläuternd für die internen Elektronendonoren sind Kohlenwasserstoffe, die 1 bis 50 Kohlenstoffatome und 1 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welche aus den Gruppen 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind. Beispiele für geeignete interne Elektronendonor-Verbindungen sind zum Beispiel Ether, Thioether, Amine, Ester, Thioester, Amide, Anhydride, Säurehalogenide, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Nitrile, Phosphine, Silane und Carbonsäuren.

**[0040]** Beispielhafte Ether, die als innere Elektronendonoren nützlich sind, sind Dimethylether; Diethylether; Dipropylether; Diisopropylether; Dibutylether; Dipentylether; Dihexylether; Dioctylether; Diisomylether; Di-tert-butylether; Diphenylether; Dibenzylether; Divinylether; Diallylether; Dicyclopropylether; Dicyclopentylether; Dicyclohexylether; Bis(2,2,2-trifluorethyl)ether; Allylmethylether; Allylethylether; Allylcyclohexylether; Allylphenylether; Allylbenzylether; Allyl-2-tolyether; Allyl-3-tolyether; Allyl-4-tolyether; Benzylmethylether; Benzylethylether; Benzylisoamylether; Benzylchlormethylether; Benzylcyclohexylether; Benzylphenylether; Benzyl-1-naphthylether; Benzyl-2-naphthylether; Butylmethylether; Butylethylether; sek-Butylmethylether; tert-Butylmethylether; Butylcyclopentylether; Butyl-2-chlorethylether; Cyclopentylmethylether; Cyclohexylethylether; Cyclohexylvinylether; tert-Amylmethylether; sek-Butylethylether; tert-Butylethylether; tert-Amylethylether; Cyclododecylmethylether; Bis(2-cyclopenten-1-yl)ether; 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien; 1-Methoxy-1,4-cyclohexadien; Chlormethylmethylether; Chlormethylethylether; Bis(2-tolyl)ether; Trimethylsilylmethylmethylether; Trimethylenoxid; 3,3-Dimethyloxetan; Furan; 2,3-Dihydrofuran; 2,5-Dihydrofuran; Tetrahydrofuran; 2-Methyltetrahydrofuran; 2,5-Dimethyltetrahydrofuran; 4,5-Dihydro-2-methylfuran; 2-Methylfuran; 2,5-Dimethylfuran; 3-Bromfuran; 2,3-Benzofuran; 2-Methylbenzofuran; Dibenzofuran; Isobenzofuran; Xanthen; 1,2-Pyran; 1,4-Pyran; Tetrahydropyran; 3-Methyltetrahydropyran; 4-Chlortetrahydropyran; Chroman; Isochroman; Oxocan; 1,1-Dimethoxyethan; 1,1,1-Trimethoxyethan; 1,1,2-Trimethoxyethan; 1,1-Dimethoxypropan; 1,2-Dimethoxypropan; 2,2-Dimethoxypropan; 1,3-Dimethoxypropan; 1,1,3-Trimethoxypropan; 1,4-Dimethoxybutan; 1,2-Dimethoxybenzol; 1,3-Dimethoxybenzol; 1,4-Dimethoxybenzol; Ethylenglycoldimethylether; Ethylenglycoldiethylether; Ethylenglycoldivinylether; Ethylenglycoldiphenylether; Ethylenglycol-tert-butylmethylether; Ethylenglycol-tert-butylethylether; Di(ethylenglycol)dimethylether; Di(ethylenglycol)diethylether; Di(ethylenglycol)dibutylether; Di(ethylenglycol)-tert-butylmethylether; Tri(ethylenglycol)dimethylether; Tri(ethylenglycol)diethylether; Tetra(ethylenglycol)dimethylether; Tetra(ethylenglycol)diethylether; 2,5-Dimethoxyfuran; 2-Methoxyfuran; 3-Methoxyfuran; 2-Methoxytetrahydropyran; 3-Methoxytetrahydropyran; 1,3-Dioxolan; 2-Methyl-1,3-dioxolan; 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan; 2-Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan; 2,2-Tetramethylen-1,3-dioxolan; 2,2-Pentamethylen-1,3-dioxolan; 2-Vinyl-1,3-dioxolan; 2-Chlormethyl-1,3-dioxolan; 2-Methoxy-1,3-dioxolan; 1,4-Dioxaspiro[4.4]non-6-en; 1,4,9,12-Tetraoxadispiro[4.2.4.2]tetradecan; 1,3-Dioxan; 1,4-Dioxan; 4-Methyl-1,3-dioxan; 1,3,5-Trioxan; 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]undecan; 12-Krone-4; 15-Krone-5; cis-4,7-Dihydro-1,3-dioxepin; 2-(2-Ethylhexyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-Isopropyl-1,3-dimethoxypropan;



2-Butyl-1,3-dimethoxypropan; 2-sek-Butyl-1,3-dimethoxypropan; 2-tert-Butyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Cyclohexyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Phenyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Cumyl-1,3-dimethoxypropan; 2-(2-Phenylethyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-(2-Cyclohexylethyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-(p-Chlorphenyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-(p-Fluorphenyl)-1,3-dimethoxypropan; 2-(Diphenylmethyl)-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Dicyclohexyl-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Diethyl-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Dipropyl-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Diisopropyl-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Dibutyl-1,3-dimethoxypropan; 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-ethyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-propyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-butyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-benzyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Methyl-2-methylcyclohexyl-1,3-dimethoxypropan; 2-Isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan; und 2,2-Bis(2-cyclohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan.

**[0041]** Beispielhafte Thioether, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Dimethylsulfid; Diethylsulfid; Dipropylsulfid; Diisopropylsulfid; Dibutylsulfid; Dipentylsulfid; Dihexylsulfid; Dioctylsulfid; Diisoamylsulfid; Di-tert-butylsulfid; Diphenylsulfid; Dibenzylsulfid; Divinylsulfid; Diallylsulfid; Dipropargylsulfid; Dicyclopropylsulfid; Dicyclopentylsulfid; Dicyclohexylsulfid; Allylmethylsulfid; Allylethylsulfid; Allylcyclohexylsulfid; Allylphenylsulfid; Allylbenzylsulfid; Allyl-2-tolylsulfid; Allyl-3-tolylsulfid; Benzylmethylsulfid; Benzylethylsulfid; Benzylisoamylsulfid; Benzylchloromethylsulfid; Benzylcyclohexylsulfid; Benzylphenylsulfid; Benzyl-1-naphthylsulfid; Benzyl-2-naphthylsulfid; Butylmethylsulfid; Butylethylsulfid; sek-Butylmethylsulfid; tert-Butylmethylsulfid; Butylcyclopentylsulfid; Butyl-2-chlorethylsulfid; Cyclopentylmethylsulfid; Cyclohexylethylsulfid; Cyclohexylvinylsulfid; tert-Amylmethylsulfid; sek-Butylethylsulfid; tert-Butylethylsulfid; tert-Amylethylsulfid; Cyclododecylmethylsulfid; Bis(2-cyclopenten-1-yl)sulfid; 1-Methylthio-1,3-cyclohexadien; 1-Methylthio-1,4-cyclohexadien; Chlormethylmethylsulfid; Chlormethylethylsulfid; Bis(2-tolyl)sulfid; Trimethylsilylmethylmethylsulfid; Trimethylensulfid; Thiophen; 2,3-Dihydrothiophen; 2,5-Dihydrothiophen; Tetrahydrothiophen; 2-Methyltetrahydrothiophen; 2,5-Dimethyltetrahydrothiophen; 4,5-Dihydro-2-methylthiophen; 2-Methylthiophen; 2,5-Dimethylthiophen; 3-Bromthiophen; 2,3-Benzothiophen; 2-Methylbenzothiophen; Dibenzothiophen; Isobenzothiophen; 1,1-Bis(methylthio)ethan; 1,1,1-Tris(methylthio)ethan; 1,1,2-Tris(methylthio)ethan; 1,1-Bis(methylthio)propan; 1,2-Bis(methylthio)propan; 2,2-Bis(methylthio)propan; 1,3-Bis(methylthio)propan; 1,1,3-Tris(methylthio)propan; 1,4-Bis(methylthio)butan; 1,2-Bis(methylthio)benzol; 1,3-Bis(methylthio)benzol; 1,4-Bis(methylthio)benzol; Ethylenglycoldimethylsulfid; Ethylenglycoldiethylsulfid; Ethylenglycoldivinylsulfid; Ethylenglycoldiphenylsulfid;

Ethylenglycol-tert-butylmethylsulfid; Ethylenglycol-tert-butylethylsulfid; 2,5-Bis(methylthio)thiophen; 2-Methylthiophen; 3-Methylthiophen; 2-Methylthiotetrahydropyran; 3-Methylthiotetrahydropyran; 1,3-Dithiolan; 2-Methyl-1,3-dithiolan; 2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan; 2-Ethyl-2-methyl-1,3-dithiolan; 2,2-Tetramethylen-1,3-dithiolan; 2,2-Pentamethylen-1,3-dithiolan; 2-Vinyl-1,3-dithiolan; 2-Chlormethyl-1,3-dithiolan; 2-Methylthio-1,3-dithiolan; 1,3-Dithian; 1,4-Dithian; 4-Methyl-1,3-dithian; 1,3,5-Trithian; 2-(2-Ethylhexyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Isopropyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-sek-Butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-tert-Butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Cyclohexyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Phenyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Cumyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(2-Phenylethyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(2-cyclohexylethyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2(p-Chlorphenyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(p-Fluorphenyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2-(Diphenylmethyl)-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Dicyclohexyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Diethyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Dipropyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Diisopropyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Dibutyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2,2-Diisobutyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-ethyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-propyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-butyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-benzyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Methyl-2-methylcyclohexyl-1,3-bis(methylthio)propan; 2-Isopropyl-2-isopentyl-1,3-bis(methylthio)propan; und 2,2-Bis(2-cyclohexylmethyl)-1,3-bis(methylthio)propan.

**[0042]** Beispielhafte Amine, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Methylamin; Ethylamin; Propylamin; Isopropylamin; Butylamin; Isobutylamin; Amylamin; Isoamylamin; Octylamin; Cyclohexylamin; Anilin; Dimethylamin; Diethylamin; Dipropylamin; Diisopropylamin; Dibutylamin; Diisobutylamin; Diamylamin; Diisoamylamin; Dicotylamin; Dicyclohexylamin; Trimethylamin; Triethylamin; Tripropylamin; Triisopropylamin; Tributylamin; Triisobutylamin; Triamylamin; Triisoamylamin; Tricotylamin; Tricyclohexylamin; N-Methylanilin; N-Ethylanilin; N-Propylanilin; N-Isopropylanilin; N-Butylanilin; N-Isobutylanilin; N-Amylanilin; N-Isoamylanilin; N-Octylanilin; N-Cyclohexylanilin; N,N-Dimethylanilin; N,N-Diethylanilin; N,N-Dipropylanilin; N,N-Diisopropylanilin; N,N-Diocetylanilin; N,N-Dicyclohexylanilin; Azetidin; 1-Methylazetidin; 1-Ethylazetidin; 1-Propylazetidin; 1-Isopropylazetidin; 1-Butylazetidin; 1-Isobutylazetidin; 1-Amylazetidin; 1-Isoamylazetidin; Pyrrolidin; 1-Methylpyrrolidin; 1-Ethylpyrrolidin; 1-Propylpyrrolidin; 1-Isopropylpyrrolidin; 1-Butylpyrrolidin; 1-Isobutylpyrrolidin; 1-Amylpyrrolidin; 1-Isoamylpyrrolidin; 1-Octylpyrrolidin;

din; 1-Cyclohexylpyrrolidin; 1-Phenylpyrrolidin; Piperidin; 1-Methylpiperidin; 1-Ethylpiperidin; 1-Propylpiperidin; 1-Isopropylpiperidin; 1-Butylpiperidin; 1-Isobutylpiperidin; 1-Amylpiperidin; 1-Isoamylpiperidin; 1-Octylpiperidin; 1-Cyclohexylpiperidin; 1-Phenylpiperidin; Piperazin; 1-Methylpiperazin; 1-Ethylpiperazin; 1-Propylpiperazin; 1-Isopropylpiperazin; 1-Butylpiperazin; 1-Isobutylpiperazin; 1-Amylpiperazin; 1-Isoamylpiperazin 1-Octylpiperazin; 1-Cyclohexylpiperazin; 1-Phenylpiperazin; 1,4-Dimethylpiperazin; 1,4-Diethylpiperazin; 1,4-Dipropylpiperazin; 1,4-Diisopropylpiperazin; 1,4-Dibutylpiperazin; 1,4-Diisobutylpiperazin; 1,4-Diamylpiperazin; 1,4-Diisoamylpiperazin; 1,4-Dioctylpiperazin; 1,4-Dicyclohexylpiperazin; und 1,4-Diphenylpiperazin.

**[0043]** Beispielhafte Ester, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Methylformiat; Methylacetat; Ethylacetat; Vinylacetat, Propylacetat; Butylacetat; Isopropylacetat; Isobutylacetat; Octylacetat; Cyclohexylacetat; Ethylpropionat; Ethylvalerat; Methylchloracetat; Ethyldichloracetat; Methylmethacrylat; Ethylcrotonat; Ethylpivalat; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Propylbenzoat; Butylbenzoat; Isobutylbenzoat; Isopropylbenzoat; Octylbenzoat; Cyclohexylbenzoat; Phenylbenzoat; Benzylbenzoat; Methyl-2-methylbenzoat; Ethyl-2-methylbenzoat; Propyl-2-methylbenzoat; Isopropyl-2-methylbenzoat; Butyl-2-methylbenzoat; Isobutyl-2-methylbenzoat; Octyl-2-methylbenzoat; Cyclohexyl-2-methylbenzoat; Phenyl-2-methylbenzoat; Benzyl-2-methylbenzoat; Methyl-3-methylbenzoat; Ethyl-3-methylbenzoat; Propyl-3-methylbenzoat; Isopropyl-3-methylbenzoat; Butyl-3-methylbenzoat; Isobutyl-3-methylbenzoat; Octyl-3-methylbenzoat; Cyclohexyl-3-methylbenzoat; Phenyl-3-methylbenzoat; Benzyl-3-methylbenzoat; Methyl-4-methylbenzoat; Ethyl-4-methylbenzoat; Propyl-4-methylbenzoat; Isopropyl-4-methylbenzoat; Butyl-4-methylbenzoat; Isobutyl-4-methylbenzoat; Octyl-4-methylbenzoat; Cyclohexyl-4-methylbenzoat; Phenyl-4-methylbenzoat; Benzyl-4-methylbenzoat; Methyl-o-chlorbenzoat; Ethyl-o-chlorbenzoat; Propyl-o-chlorbenzoat; Isopropyl-o-chlorbenzoat; Butyl-o-chlorbenzoat; Isobutyl-o-chlorbenzoat; Amyl-o-chlorbenzoat; Isoamyl-o-chlorbenzoat; Octyl-o-chlorbenzoat; Cyclohexyl-o-chlorbenzoat; Phenyl-o-chlorbenzoat; Benzyl-o-chlorbenzoat; Methyl-m-chlorbenzoat; Ethyl-m-chlorbenzoat; Propyl-m-chlorbenzoat; Isopropyl-m-chlorbenzoat; Butyl-m-chlorbenzoat; Isobutyl-m-chlorbenzoat; Amyl-m-chlorbenzoat; Isoamyl-m-chlorbenzoat; Octyl-m-chlorbenzoat; Cyclohexyl-m-chlorbenzoat; Phenyl-m-chlorbenzoat; Benzyl-m-chlorbenzoat; Methyl-p-chlorbenzoat; Ethyl-p-chlorbenzoat; Propyl-p-chlorbenzoat; Isopropyl-p-chlorbenzoat; Butyl-p-chlorbenzoat; Isobutyl-p-chlorbenzoat; Amyl-p-chlorbenzoat; Isoamyl-p-chlorbenzoat; Octyl-p-chlorbenzoat; Cyclohexyl-p-chlorbenzoat; Phenyl-p-chlorbenzoat; Benzyl-p-chlorbenzoat; Dimethylmaleat; Dimethylphthalat; Diethylphthalat; Dipro-

pylphthalat; Dibutylphthalat; Diisobutylphthalat; Methylethylphthalat; Methylpropylphthalat; Methylbutylphthalat; Methylisobutylphthalat; Ethylpropylphthalat; Ethylbutylphthalat; Ethylisobutylphthalat; Propylbutylphthalat; Propylisobutylphthalat; Dimethylterephthalat; Diethylterephthalat; Dipropylterephthalat; Dibutylterephthalat; Diisobutylterephthalat; Methylterephthalat; Methylpropylterephthalat; Methylbutylterephthalat; Methylisobutylterephthalat; Ethylpropylterephthalat; Ethylbutylterephthalat; Ethylisobutylterephthalat; Propylbutylterephthalat; Propylisobutylterephthalat; Dimethylisophthalat; Diethylisophthalat; Dipropylisophthalat; Dibutylisophthalat; Diisobutylisophthalat; Methylethylisophthalat; Methylpropylisophthalat; Methylbutylisophthalat; Methylisobutylisophthalat; Ethylpropylisophthalat; Ethylbutylisophthalat; Ethylisobutylisophthalat; Propylbutylisophthalat; und Propylisobutylisophthalat.

**[0044]** Beispielhafte Thioster, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Methylthiolacetat; Ethylthiolacetat; Propylthiolacetat; Isopropylthiolacetat; Butylthiolacetat; Isobutylthiolacetat; Amylthiolacetat; Isoamylthiolacetat; Octylthiolacetat; Cyclohexylthiolacetat; Phenylthiolacetat; 2-Chlorethylthiolacetat; 3-Chlorpropylthiolacetat; Methylthiobenzoat; Ethylthiobenzoat; Propylthiobenzoat; Isopropylthiobenzoat; Butylthiobenzoat; Isobutylthiobenzoat; Amylthiobenzoat; Isoamylthiobenzoat; Octylthiobenzoat; Cyclohexylthiobenzoat; Phenylthiobenzoat; 2-Chlorethylthiobenzoat; und 3-Chlorpropylthiobenzoat.

**[0045]** Beispielhafte Amide, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Formamid; Acetamid; Propionamid; Isobutyramid; Trimethylacetamid; Hexanamid; Octadecanamid; Cyclohexancarboxamid; 1-Adamantancarboxamid; Acrylamid; Methacrylamid; 2-Fluoracetamid; 2-Chloracetamid; 2-Bromacetamid; 2,2-Dichloracetamid; 2,2,2-Trifluoracetamid; 2,2,2-Trichloracetamid; 2-Chlorpropionamid; Benzamid; N-Methylformamid; N-Ethylformamid; N-Propylformamid; N-Butylformamid; N-Isobutylformamid; N-Amylformamid; N-Cyclohexylformamid; Formanilid; N-Methylacetamid; N-Ethylacetamid; N-Propylacetamid; N-Butylacetamid; N-Isobutylacetamid; N-Amylacetamid; N-Cyclohexylacetamid; Acetanilid; N-Methylpropionamid; N-Ethylpropionamid; N-Propylpropionamid; N-Butylpropionamid; N-Isobutylpropionamid; N-Amylpropionamid; N-Cyclohexylpropionamid; N-Phenylpropionamid; N-Methylisobutyramid; N-Methyltrimethylacetamid; N-Methylhexanamid; N-Methyloctadecanamid; N-Methylacrylamid; N-Methylmethacrylamid; N-Methyl-2-fluoracetamid; N-Methyl-2-chloracetamid; N-Methyl-2-bromacetamid; N-Methyl-2,2-dichloracetamid; N-Methyl-2,2,2-trifluoracetamid; N-Methyl-2,2,2-trichloracetamid; N-Methyl-2-chlorpropionamid; N,N-Dimethylformamid; N,N-Diethylformamid; N,N-Diisopropylformamid; N,N-Dibutylformamid; N-Methylformanilid; N,N-Di-

methylacetamid; N,N-Diethylacetamid; N,N-Diisopropylacetamid; N,N-Dibutylacetamid; N-Methylacetanilid; N,N-Dimethylpropionamid; N,N-Diethylpropionamid; N,N-Diisopropylpropionamid; N,N-Dibutylpropionamid; N,N-Dimethylisobutyramid; N,N-Dimethyltrimethylacetamid; N,N-Dimethylhexanamid; N,N-Dimethyloctadecanamid; N,N-Dimethylacrylamid; N,N-Dimethylmethacrylamid; N,N-Dimethyl-2-fluoracetamid; N,N-Dimethyl-2-chloracetamid; N,N-Dimethyl-2-bromacetamid; N,N-Dimethyl-2,2-dichloracetamid; N,N-Dimethyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diethyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diisopropyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diethyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diisopropyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Dibutyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Dimethyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Diethyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Diisopropyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diethyl-2,2,2-trifluoracetamid; N,N-Diisopropyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Dibutyl-2,2,2-trichloracetamid; N,N-Dimethyl-2-chlorpropionamid; 1-Acetylazetidin; 1-Acetylpyrrolidin; 1-Acetylperidin; 1-Acetylperazin; 1-Acetylperazin; und 1,4-Diacetylperazin.

**[0046]** Beispielhafte Anhydride, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Acetanhydrid; Propionsäureanhydrid; Buttersäureanhydrid; Isobuttersäureanhydrid; Valeriansäureanhydrid; Trimethylsigssäureanhydrid; Hexansäureanhydrid; Heptansäureanhydrid; Decansäureanhydrid; Laurinsäureanhydrid; Myristinsäureanhydrid; Palmitinsäureanhydrid; Stearinsäureanhydrid; Docosansäureanhydrid; Crotonsäureanhydrid; Methacrylsäureanhydrid; Ölsäureanhydrid; Linolsäureanhydrid; Chloressigsäureanhydrid; Iodessigsäureanhydrid; Dichloressigsäureanhydrid; Trifluoressigsäureanhydrid; Chlordifluoressigsäureanhydrid; Trichloressigsäureanhydrid; Pentafluorpropionsäureanhydrid; Heptafluorbuttersäureanhydrid; Bernsteinsäureanhydrid; Methylbernsteinsäureanhydrid; 2,2-Dimethylbernsteinsäureanhydrid; Itaconsäureanhydrid; Maleinsäureanhydrid; Glutarsäureanhydrid; Diglycolsäureanhydrid; Benzoesäureanhydrid; Phenylbernsteinsäureanhydrid; Phenylmaleinsäureanhydrid; Homophthalsäureanhydrid; Isatosäureanhydrid; Phthalsäureanhydrid; Tetrafluorophthalsäureanhydrid; und Tetrabromphthalsäureanhydrid.

**[0047]** Beispielhafte Säurechloride, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Acetylchlorid; Acetylbromid; Chloracetylchlorid; Dichloracetylchlorid; Trichloracetylchlorid; Trifluoracetylchlorid; Tribromacetylchlorid; Propionylchlorid; Propionylbromid; Butyrylchlorid; Isobutyrylchlorid; Trimethylacetylchlorid; 3-Cyclopentylpropionylchlorid; 2-Chlorpropionylchlorid; 3-Chlorpropionylchlorid; tert-Butylacetylchlorid; Isovalerylchlorid; Hexanoylchlorid; Heptanoylchlorid; Decanoylchlorid; Lauroylchlorid; Myristoylchlorid; Palmitoylchlorid; Stearoylchlorid; Oleoylchlorid; Cyclopentancarbonylchlorid; Oxalylchlorid;

Malonyldichlorid; Succinylchlorid; Glutaryldichlorid; Adipoylchlorid; Pimeloylchlorid; Suberoylchlorid; Azelaoylchlorid; Sebacoylchlorid; Dodecanedioylchlorid; Methoxyacetylchlorid; und Acetoxyacetylchloride.

**[0048]** Beispielhafte Aldehyde, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Formaldehyd; Acetaldehyd; Propionaldehyd; Isobutyraldehyd; Trimethylacetaldehyd; Butyraldehyd; 2-Methylbutyraldehyd; Valeraldehyd; Isovaleraldehyd; Hexanal; 2-Ethylhexanal; Heptaldehyd; Decylaldehyd; Crotonaldehyd; Acrolein; Methacrolein; 2-Ethylacrolein; Chloroacetaldehyd; Iodacetaldehyd; Dichloroacetaldehyd; Trifluoroacetaldehyd; Chlordifluoroacetaldehyd; Trichloroacetaldehyd; Pentafluorpropionaldehyd; Heptafluorbutyraldehyd; Phenylacetaldehyd; Benzaldehyd; o-Tolualdehyd; m-Tolualdehyd; p-Tolualdehyd; trans-Cinnamaldehyd; trans-2-Nitrocinnamaldehyd; 2-Brombenzaldehyd; 2-Chlorbenzaldehyd; 3-Chlorbenzaldehyd; und 4-Chlorbenzaldehyd.

**[0049]** Beispielhafte Ketone, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Aceton; 2-Butanon; 3-Methyl-2-butanon; Pinacolon; 2-Pentanon; 3-Pentanon; 3-Methyl-2-pentanon; 4-Methyl-2-pentanon; 2-Methyl-3-pentanon; 4,4-Dimethyl-2-pentanon; 2,4-Dimethyl-3-pentanon; 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanon; 2-Hexanon; 3-Hexanon; 5-Methyl-2-hexanon; 2-Methyl-3-hexanon; 2-Heptanon; 3-Heptanon; 4-Heptanon; 2-Methyl-3-heptanon; 5-Methyl-3-heptanon; 2,6-Dimethyl-4-heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 4-Octanon; Acetophenon; Benzophenon; Mesityloxid; Hexafluoroaceton; Perfluor-2-butanon; und 1,1,1-Trichloroaceton.

**[0050]** Beispielhafte Alkohole, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Methanol; Ethanol; Propanol; Isopropanol; Butanol; Isobutanol; Hexanol; Heptanol; Octanol; Dodecanol; Octadecylalkohol; 2-Ethylhexylalkohol; Benzylalkohol; Cumylalkohol; Oleylalkohol; Diphenylmethanol; Triphenylmethanol; Phenol; Kresol; Ethylphenol; Propylphenol; Cumylphenol; Naphthol; Cyclopentanol; und Cyclohexanol.

**[0051]** Beispielhafte Nitrile, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Acetonitril; Propionitril; Butyronitril; Isobutyronitril; Valeronitril; Isovaleronitril; Trimethylacetonitril; Hexannitril; Heptannitril; Heptylcyanid; Octylcyanid; Undecannitril; Malononitril; Succinonitril; Glutaronitril; Adiponitril; Sebaconitril; Allylcyanid; Acrylnitril; Crotononitril; Methacrylnitril; Fumaronitril; Tetracyanoethylen; Cyclopentancarbonitril; Cyclohexancarbonitril; Dichloroacetonitril; Fluoroacetonitril; Trichloroacetonitril; Benzonitril; Benzylcyanid; 2-Methylbenzylcyanid; 2-Chlorbenzonitril; 3-Chlorbenzonitril; 4-Chlorbenzonitril; o-Tolunitril; m-Tolunitril; und p-Tolunitril.

**[0052]** Beispielhafte Phosphine, die als interne

Elektronendonoren nützlich sind, sind Trimethylphosphin; Triethylphosphin; Trimethylphosphit; Triethylphosphit; Hexamethylphosphorsäuretriamid; Hexamethylphosphamid; Tripiperidinophosphinoxid; Triphenylphosphin; Tri-p-tolylphosphin; Tri-m-tolylphosphin; Tri-o-polylyphosphin; Methylphenylphosphin; Ethyldiphenylphosphin; Isopropylphenylphosphin; Allyldiphenylphosphin; Cyclohexyldiphenylphosphin; Benzylphenylphosphin; Di-tert-butyltrimethylphosphoramidit; Di-tert-butyl-diethylphosphoramidit; Di-tert-butyl-diisopropylphosphoramidit; und Diallyl-diisopropylphosphoramidit.

**[0053]** Beispielhafte Silane, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Tetramethylorthosilicat; Tetraethylorthosilicat; Tetrapropylorthosilicat; Tetraäthylorthosilicat; Trichlormethoxysilan; Trichlorethoxysilan; Trichlorpropoxysilan; Trichlorisopropoxysilan; Trichlorbutoxysilan; Trichlorisobutoxysilan; Dichlordimethoxysilan; Dichlordiethoxysilan; Dichlordipropoxysilan; Dichlor-diisopropoxysilan; Dichlordibutoxysilan; Dichlor-diisobutoxysilan; Chlortrimethoxysilan; Chlortriethoxysilan; Chlortripropoxysilan; Chlortriisopropoxysilan; Chlortributoxysilan; Chlortriisobutoxysilan; Dimethylmethoxysilan; Diethylmethoxysilan; Dipropylmethoxysilan; Diisopropylmethoxysilan; Dibutylmethoxysilan; Diisobutylmethoxysilan; Dipentylmethoxysilan; Dicyclopentylmethoxysilan; Dihexylmethoxysilan; Dicyclohexylmethoxysilan; Diphenylmethoxysilan; Dimethylethoxysilan; Diethylethoxysilan; Dipropylethoxysilan; Diisopropylethoxysilan; Dibutylethoxysilan; Diisobutylethoxysilan; Dipentylethoxysilan; Dicyclopentylethoxysilan; Dihexylethoxysilan; Dicyclohexylethoxysilan; Diphenylethoxysilan; Trimethylmethoxysilan; Triethylmethoxysilan; Tripropylmethoxysilan; Triisopropylmethoxysilan; Tributylmethoxysilan; Triisobutylmethoxysilan; Tripentylmethoxysilan; Tricyclopentylmethoxysilan; Trihexylmethoxysilan; Tricyclohexylmethoxysilan; Triphenylmethoxysilan; Trimethylethoxysilan; Triethylethoxysilan; Tripropylethoxysilan; Triisopropylethoxysilan; Tributylethoxysilan; Triisobutylethoxysilan; Tripentylethoxysilan; Tricyclopentylethoxysilan; Trihexylethoxysilan; Tricyclohexylethoxysilan; Triphenylethoxysilan; Dimethyldimethoxysilan; Diethyldimethoxysilan; Dipropyldimethoxysilan; Disopropyldimethoxysilan; Dibutyldimethoxysilan; Diisobutyldimethoxysilan; Dipentyldimethoxysilan; Dicyclopentyldimethoxysilan; Dihexyldimethoxysilan; Dicyclohexyldimethoxysilan; Diphenyldimethoxysilan; Dimethyldiethoxysilan; Diethyldiethoxysilan; Dipropyldiethoxysilan; Diisopropyldiethoxysilan; Dibutyldiethoxysilan; Diisobutyldiethoxysilan; Dipentyldiethoxysilan; Dicyclopentyldiethoxysilan; Dihexyldiethoxysilan; Dicyclohexyldiethoxysilan; Diphenyldiethoxysilan; Cyclopentylmethyldimethoxysilan; Cyclopentylethyldimethoxysilan; Cyclopentylpropyldimethoxysilan; Cyclopentylmethyldiethoxysilan; Cyclopentylethyldiethoxysilan; Cyclopentylpropyldiethoxysilan; Cyclohexylmethyldimethoxysilan; Cyclohexylethyldimethoxysilan; Cyclohe-

xylpropyldimethoxysilan; Cyclohexylmethyldiethoxysilan; Cyclohexylethyldiethoxysilan; Cyclohexylpropyldiethoxysilan; Methyltrimethoxysilan; Ethyltrimethoxysilan; Vinyltrimethoxysilan; Propyltrimethoxysilan; Isopropyltrimethoxysilan; Butyltrimethoxysilan; Isobutyltrimethoxysilan; tert-Butyltrimethoxysilan; Phenyltrimethoxysilan; Norbornantrimethoxysilan; Methyltriethoxysilan; Ethyltriethoxysilan; Vinyltriethoxysilan; Propyltriethoxysilan; Isopropyltriethoxysilan; Butyltriethoxysilan; Isobutyltriethoxysilan; tert-Butyltriethoxysilan; Phenyltriethoxysilan; Norbornantriethoxysilan; 2,3-Dimethyl-2-(trimethoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(triethoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(tripropoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(triisopropoxysilyl)butan; 2,3-Dimethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2,3-(tripropoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2-Methyl-3-ethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,3,4-Trimethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2,3-Dimethyl-2-(trimethoxysilyl)hexan; 2,3-Dimethyl-2-(triethoxysilyl)hexan; 2,3-Dimethyl-2-(tripropoxysilyl)hexan; 2,3-Dimethyl-2-(triisopropoxysilyl)hexan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-ethyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(trimethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(triethoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(tripropoxysilyl)pentan; 2,4-Dimethyl-3-isopropyl-2-(triisopropoxysilyl)pentan; Hexamethyldisiloxan; und 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazan.

**[0054]** Beispielhafte Carbonsäuren, die als interne Elektronendonoren nützlich sind, sind Ameisensäure; Essigsäure; Propionsäure; Buttersäure; Valeriansäure; Hexansäure; Heptansäure; Octansäure; Nonansäure; Decansäure; Laurinsäure; Myristinsäure; Palmitinsäure; Stearinsäure; Eicosansäure; Heneicosansäure; Heptacosansäure; Isobuttersäure; 2-Ethylbuttersäure; Trimethylessigsäure; 2-Methylbuttersäure; 2,2-Dimethylbuttersäure; Oxalsäure; Malonsäure; Methylmalonsäure; Ethylmalonsäure; Butylmalonsäure; Dimethylmalonsäure; Bernsteinsteinsäure; 2-Methylbernsteinsäure; 2,2-Dimethylbernsteinsäure; 2-Ethyl-2-methylbernsteinsäure; 2,3-Dimethylbernsteinsäure; Glutarsäure; 2-Methylglutarsäure; 3-Methylglutarsäure; 2,2-Dimethylglutarsäure; 2,3-Dimethylglutarsäure; 3,3-Dimethylglutarsäure; Acrylsäure; Methacrylsäure; Crotonsäure; Vinyllessigsäure; 2-Methylcrotonsäure; 6-Heptansäure; Citronellsäure; Chloressigsäure; Dichloressigsäure; Trichloressigsäure; Fluoressigsäure; Difluoressigsäure; Trifluoressigsäure; Chlordifluoressigsäu-

re; Benzoesäure; o-Toluylsäure; m-Toluylsäure; p-Toluylsäure; 2-Fluorbenzoesäure; 3-Fluorbenzoesäure; 4-Fluorbenzoesäure; 2-Ethoxybenzoesäure; 3-Ethoxybenzoesäure; 4-Ethoxybenzoesäure; 2-Methoxybenzoesäure; 3-Methoxybenzoesäure; 4-Methoxybenzoesäure; 2-Ethylbenzoesäure; 3-Ethylbenzoesäure; 4-Ethylbenzoesäure; 4-Vinylbenzoe; 2-Propylbenzoesäure; 2-Isopropylbenzoesäure; 2-Butylbenzoesäure; 2-Isobutylbenzoesäure; und 2-tert-Butylbenzoesäure.

**[0055]** Mischungen von zwei oder mehr der obigen Verbindungen können ebenfalls hierin als innere Elektronendonoren verwendet werden.

**[0056]** Der Cokatalysator, der dem Polymerisationsmedium der vorliegenden Erfindung zugesetzt wird, ist Trimethylaluminium (TMA).

**[0057]** In dem Fall, in dem eine vorpolymerisierte Form des Katalysators verwendet werden soll, kann die organometallische Cokatalysator-Verbindung, die zur Bildung des Vorpolymers verwendet wird, irgendeine organometallische Verbindung sein, die ein Metall der Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und 14 des oben beschriebenen Periodensystems der Elemente enthält. Beispiele für derartige Metalle sind Lithium, Magnesium, Kupfer, Zink, Bor, Silicium und dergleichen. Wenn jedoch ein Vorpolymer verwendet wird, wird immer noch TMA als Cokatalysator im Polymerisationsmedium verwendet.

**[0058]** Das Katalysatorsystem kann zusätzlich zu den internen Elektronendonoren, der Übergangsmetall-Komponente, dem hierin definierten externen Elektronendonoren und der TMA-Cokatalysator-Komponente andere herkömmliche Komponenten enthalten. Zum Beispiel können irgendeine in der Technik bekannte Magnesium-Verbindung, irgendeiner bzw. irgendwelche halogenierte(n) Kohlenwasserstoff(en) und dergleichen zugesetzt werden.

**[0059]** Der Ziegler-Natta-Katalysator kann durch jedes in der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden. Der Katalysator kann in Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen rieselfähigen Pulvers vorliegen. Die Menge an verwendetem Ziegler-Natta-Katalysator ist jene, die ausreichend ist, um die Produktion der gewünschten Menge des Polyethylens zu ermöglichen.

**[0060]** Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird TMA dem Polymerisationsmedium in irgendeiner Menge zugesetzt, die ausreichend ist, um die Produktion des gewünschten Polymers zu bewirken. Es wird bevorzugt, dass TMA in einem Molverhältnis TMA zu Übergangsmetall-Komponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 100:1 zuzusetzen. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt

das Molverhältnis TMA zu Übergangsmetall-Komponente im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 50:1.

**[0061]** Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung wird der externe Elektronendonator auf irgendeine Weise zugesetzt. Zum Beispiel kann der externe Elektronendonator dem vorgebildeten Katalysator, dem Vorpolymer während des Vorpolymerisationsschrittes, dem vorgeformten Vorpolymer und/oder dem Polymerisationsmedium zugesetzt werden. Der externe Elektronendonator kann gegebenenfalls mit dem TMA-Cokatalysator vorgemischt werden. Der externe Elektronendonator wird in einer ausreichenden Menge zugesetzt, um die Produktion des gewünschten Polyethylens zu bewirken. Es wird bevorzugt, den externen Elektronendonator in einem Molverhältnis von externem Elektronendonator zu Übergangsmetall-Komponente des Ziegler-Natta-Katalysators im Bereich von etwa 0,01:1 bis etwa 100:1 zuzusetzen. In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt das Molverhältnis von externem Elektronendonator zu Übergangsmetall-Komponente im Bereich von etwa 0,1:1 bis etwa 50:1.

**[0062]** Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens der vorliegenden Erfindung können andere herkömmliche Additive zugesetzt werden, die allgemein in Verfahren zur Polymerisation von Olefinen verwendet werden. Speziell werden halogenierte Kohlenwasserstoffe, einschließlich der oben erwähnten, und bevorzugt Chloroform zugesetzt. Das Molverhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zu Übergangsmetall-Komponente des Ziegler-Natta-Katalysators liegt bevorzugt im Bereich von etwa 0,001:1 bis etwa 1:1.

**[0063]** Das Molekulargewicht des Polyethylens, das durch die vorliegende Erfindung hergestellt wird, kann auf jede bekannte Weise, zum Beispiel unter Verwendung von Wasserstoff, gesteuert werden. Die Molekulargewichtssteuerung kann durch eine Zunahme des Schmelzindex ( $I_2$ ) des Polymers nachgewiesen werden, wenn das Molverhältnis von Wasserstoff zu Ethylen im Polymerisationsmedium erhöht wird.

**[0064]** Die Polyethylene der vorliegenden Erfindung können durch jedes in der Technik bekannte Verfahren zu Folien verarbeitet werden. Zum Beispiel können Folien durch die wohlbekannten Gießfolien-, Blasfolien- und Extrusionsbeschichtungsverfahren produziert werden.

**[0065]** Weiter können die Polyethylene durch irgendeine der wohlbekannten Techniken zu anderen Gegenständen, wie Pressformgegenständen, verarbeitet werden.

**[0066]** Die Erfindung wird leichter mit Bezug auf die folgenden Beispiele verstanden. Es gibt natürlich vie-

le andere Formen dieser Erfindung, die dem Fachmann offenkundig werden, wenn die Erfindung vollständig offenbart worden ist, und man wird dementsprechend erkennen, dass diese Beispiele lediglich für den Zweck der Erläuterung angegeben werden und nicht als Beschränkung des Bereichs dieser Erfindung auf irgendeine Weise angesehen werden sollen.

### Beispiele

#### Polymerisationsverfahren

**[0067]** Das in dem Beispiel verwendete Polymerisationsverfahren wird in einem Fließbett-Reaktor für eine Gasphasen-Polymerisation durchgeführt, welcher aus einem vertikalen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,9 Metern und einer Höhe von 6 Metern besteht und auf dem eine Geschwindigkeitsverringerkammer angebracht ist.

**[0068]** Der Reaktor ist in seinem unteren Teil mit einem Fluidisierungsgitter und mit einer äußeren Leitung für Rückführungsgas versehen, welche das obere Ende der Geschwindigkeitsverringerkammer mit dem unteren Teil des Reaktors an einem Punkt unterhalb des Fluidisierungsgitters verbindet. Die Rückführungsleitung ist mit einem Verdichter für zirkulierendes Gas und einem Wärmeübertragungsmittel, wie einem Wärmeaustauscher, ausgestattet. Insbesondere speisen die Leitungen für die Zufuhr von Ethylen, einem Olefins, wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandteile der gasförmigen Reaktionsmischung darstellen, die durch das Fließbett tritt, in die Rückführungsleitung ein. Über dem Fluidisierungsgitter enthält der Reaktor ein Fließbett, das aus Polyethylen-Pulver besteht, welches aus Teilchen mit einem gewichtsgemittelten Durchmesser von etwa 0,5 mm bis etwa 1,4 mm zusammengesetzt ist. Die gasförmige Reaktionsmischung, die Ethylen, Olefin-Comonomer, Wasserstoff, Stickstoff und geringere Mengen an anderen Komponenten enthält, tritt unter einem Druck im Bereich von etwa 290 psig bis etwa 300 psig mit einer Fluidisierungsaufstiegsgeschwindigkeit, die hierin als Fluidisierungsgeschwindigkeit bezeichnet wird, im Bereich von etwa 1,8 Fuß pro Sekunde bis etwa 2,0 Fuß pro Sekunde durch das Fließbett.

**[0069]** Weiter wird in jedem der Beispiele ein Ziegler-Natta-Katalysator, der einen internen Elektronendonator enthält, intermittierend in den Reaktor eingeführt. Dieser Katalysator enthält Magnesium, Chlor, Titan und einen internen Elektronendonator. Die Geschwindigkeit der Einführung der Katalysatoren in den Reaktor wird für jeden gegebenen Satz von Bedingungen bei der Erzielung der gewünschten Produktionsrate eingestellt. Während der Polymerisation wird eine Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in

n-Hexan kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung an einem Punkt eingeführt, der stromabwärts vom Wärmeübertragungsmittel angeordnet ist. Die Einspeisungsgeschwindigkeit von TMA wird als Molverhältnis von TMA zu Titan ( $\text{TMA/Ti}$ ) ausgedrückt und ist als das Verhältnis der TMA-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol TMA pro Stunde) zu der Katalysator-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Titan pro Stunde) definiert. Gleichzeitig wird eine Lösung von Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) in n-Hexan mit einer Konzentration von etwa 0,5 Gewichtsprozent kontinuierlich in die Leitung zur Rückführung der gasförmigen Reaktionsmischung eingeführt. Die Einspeisungsgeschwindigkeit von  $\text{CHCl}_3$  wird als Molverhältnis von  $\text{CHCl}_3$  zu Titan ( $\text{CHCl}_3/\text{Ti}$ ) ausgedrückt und ist als das Verhältnis der  $\text{CHCl}_3$ -Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol  $\text{CHCl}_3$  pro Stunde) zu der Katalysator-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

**[0070]** Die Einspeisungsgeschwindigkeit des externen Elektronendonors (eED) wird als Molverhältnis von eED zu Titan ( $\text{eED/Ti}$ ) ausgedrückt und ist als das Verhältnis der eED-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol eED pro Stunde) zu der Katalysator-Einspeisungsgeschwindigkeit (in Mol Titan pro Stunde) definiert.

**[0071]** Die Produktivität des Katalysators (Produktivität) ist das Verhältnis von Pfund Polyethylen, die pro Pfund des dem Reaktor zugesetzten Katalysators erzeugt werden. Die Aktivität des Katalysators ist als Gramm Polyethylen pro Millimol Titan pro Stunde pro Bar Ethylen druck ausgedrückt.

#### BEISPIEL 1

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit THF als externem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators, der THF als inneren Elektronendonator enthält.

**[0072]** Dem oben beschriebenen Polymerisationsmedium, das Ethylen, 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff enthält, wird ein Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ zugesetzt, der Magnesium, Titan, Chlor und THF (Tetrahydrofuran) als internen Elektronendonator enthält. TMA wird in einer ausreichenden Menge zugesetzt, um den Ziegler-Natta-Katalysator zu aktivieren. THF wird dem Polymerisationsverfahren als externer Elektronendonator zugesetzt. Es wird ein lineares Polyethylen erhalten.

#### BEISPIEL 2

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit Dibutylether als externem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators,

der Dibutylphthalat als internen Elektronendonator enthält.

**[0073]** Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass Dibutylether als externer Elektronendonator zugesetzt wird und der Ziegler-Natta-Katalysator Dibutylphthalat als internen Elektronendonator enthält. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

#### BEISPIEL 3

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit Methylphenylether als externem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators, der Tetraethylorthosilicat als internen Elektronendonator enthält.

**[0074]** Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass Methylphenylether als externer Elektronendonator zugesetzt wird und der Ziegler-Natta-Katalysator Tetraethylorthosilicat als internen Elektronendonator enthält. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

#### BEISPIEL 4

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit 1,3-Dimethoxypropan als externem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators, der Ethanol als internen Elektronendonator enthält.

**[0075]** Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass 1,3-Dimethoxypropan als externer Elektronendonator zugesetzt wird und der Ziegler-Natta-Katalysator Ethanol als internen Elektronendonator enthält. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

#### BEISPIEL 5

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit THF als externem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators, der N,N-Dimethylformamid als internen Elektronendonator enthält.

**[0076]** Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass der Ziegler-Natta-Katalysator N,N-Dimethylformamid als internen Elektronendonator enthält. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

#### BEISPIEL 6

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit tert-Butylmethylether als externem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Ka-

talysators, der Hexamethylphosphorsäuretriamid als internen Elektronendonator enthält.

**[0077]** Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass tert-Butylmethylether als externer Elektronendonator zugesetzt wird und der Ziegler-Natta-Katalysator Hexamethylphosphorsäuretriamid als internen Elektronendonator enthält. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

#### BEISPIEL 7

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit tert-Butylmethylether als externem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators der N,N-Diisopropylanilin als internen Elektronendonator enthält.

**[0078]** Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass tert-Butylmethylether als externer Elektronendonator zugesetzt wird und der Ziegler-Natta-Katalysator N,N-Diisopropylanilin als internen Elektronendonator enthält. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

#### BEISPIEL 8

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit Diethylether als externem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators, der Trifluoracetaldehyd als internen Elektronendonator enthält.

**[0079]** Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass Diethylether als externer Elektronendonator zugesetzt wird und der Ziegler-Natta-Katalysator Trifluoracetaldehyd als internen Elektronendonator enthält. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

#### BEISPIEL 9

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit Diisopropylether als externem Elektronendonator unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators, der Pinacolon als internen Elektronendonator enthält.

**[0080]** Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass Diisopropylether als externer Elektronendonator zugesetzt wird und der Ziegler-Natta-Katalysator Pinacolon als internen Elektronendonator enthält. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

#### BEISPIEL 10

Herstellung von LLDPE mit TMA als Cokatalysator und mit THF als externem Elektronendonator unter

Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators, der Acetonitril als internen Elektronendonator enthält.

**[0081]** Man folgt dem Verfahren von Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass THF als externer Elektronendonator zugesetzt wird und der Ziegler-Natta-Katalysator Acetonitril als internen Elektronendonator enthält. Ein lineares Polyethylen wird erhalten.

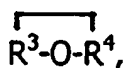
**[0082]** Aus dem Polyethylen der vorliegenden Erfindung können durch jedes in der Technik bekannte Verfahren zur Herstellung von Folien leicht Folien hergestellt werden.

**[0083]** Gegenstände wie pressgeformte Gegenstände können ebenfalls aus dem Polyethylen der vorliegenden Erfindung hergestellt werden.

**[0084]** Es sollte klar verstanden werden, dass die hierin beschriebenen Formen der Erfindung lediglich erläuternd sind und den Bereich der Erfindung nicht beschränken sollen. Die vorliegende Erfindung schließt alle Abwandlungen ein, die in den Bereich der folgenden Ansprüche fallen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Ethylen und/oder Ethylen und mindestens einem oder mehreren anderen Olefin(en), umfassend das In-Kontakt-Bringen des Ethylens und/oder des Ethylens und des mindestens einen oder der mehreren anderen Olefins bzw. Olefine unter Polymerisationsbedingungen mit einem Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ, der mindestens einen oder mehrere innere Elektronendonator(en), wobei der innere Elektronendonator in einer Menge vorliegt, die durch ein Molverhältnis von innerem Elektronendonator zu Übergangsmetall-Verbindung des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ von 1:1 bis etwa 1000:1 dargestellt wird, Trimethylaluminium, einen halogenierten Kohlenwasserstoff und mindestens einen oder mehrere äußere Elektronendonator-Verbindung(en) enthält, welche mindestens eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung (C-O-C) enthalten und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus der Formel 1,  $R^1-CH_2-O-CH_2-R^2$ , Formel 2,



Formel 3,  $R^5-O-R^6$ , und Formel 4,  $R^7-O-(R^8-O)_n-R^9$ , worin n im Bereich von 1 bis 30 liegt,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen,

die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente,

$R^3$  und  $R^4$  verknüpft sind und Teil einer cyclischen oder polycyclischen Struktur bilden und Kohlenwasserstoffe sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und  $R^5$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente, und substituierten und unsubstituierten aromatischen Gruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome und 0 bis 30 Heteroatome eines Elements oder von Mischungen davon enthalten, welches ausgewählt ist aus den Gruppen 13, 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der halogenierte Kohlenwasserstoff Chloroform ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der halogenierte Kohlenwasserstoff in einem Molverhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 0,001:1 bis etwa 1:1 zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der mindestens eine oder die mehreren innere(n) Elektronendonator(en) ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Thioethern, Aminen, Estern, Thioestern, Amiden, Anhydriden, Säurehalogeniden, Aldehyden, Ketonen, Alkoholen, Nitrilen, Phosphinen, Silanen und Carbonsäuren.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, in dem der mindestens eine oder die mehreren innere(n) Elektronendonator(en) ausgewählt ist/sind



aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Estern, Alkoholen und Silanen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der mindestens eine oder die mehreren äußere(n) Elektronendonator-Verbindung(en) ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Methylpropylether, Dibutylether, Dioctylether, Trimethylenoxid und Tetrahydropyran.

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

8. Verfahren nach Anspruch 7, in dem das Metall der Übergangsmetall-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Titan, Zirkon, Vanadium und Chrom.

9. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend die Anwesenheit von Magnesium und Chlor, die in dem Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ enthalten sind.

10. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Trimethylaluminium in einem Molverhältnis von Trimethylaluminium zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 100:1 zugesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, in dem das Molverhältnis von Trimethylaluminium zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 50:1 liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die äußere Elektronendonator-Verbindung in einem Molverhältnis von äußerer Elektronendonator-Verbindung zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 0,01:1 bis etwa 100:1 zugesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, in dem das Molverhältnis von äußerer Elektronendonator-Verbindung zu Übergangsmetall-Komponente des Katalysators vom Ziegler-Natta-Typ im Bereich von etwa 0,1:1 bis etwa 50:1 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Polymerisationsbedingungen die Gasphase, Lösungsphase oder Aufschlämmungsphase sind.

15. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das mindestens eine oder die mehreren anderen Olefin(e) ein Olefin mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen ist/sind.

16. Verfahren nach Anspruch 15, in dem das min-

destens eine oder die mehreren anderen Olefin(e) ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Octen, 1-Hexen, 4-Methylpent-1-en, 1-Penten, 1-Buten und Propylen.

17. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Copolymer, das aus der Polymerisation von Ethylen und mindestens einem oder mehreren Olefin(en) resultiert, Ethylen in einer Menge von mindestens etwa 70 Gew.-% des Copolymers umfasst.

18. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ Titan, Magnesium und Chlor umfasst.

19. Verfahren nach Anspruch 18, in dem die Polymerisationsbedingungen die Gasphase sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen