



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 11 013 T2 2006.11.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 448 633 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 11 013.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/04934**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 779 649.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/037941**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.08.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 210/16 (2006.01)**

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0126147 31.10.2001 GB

(73) Patentinhaber:

Borealis Technology Oy, Porvoo, FI

(74) Vertreter:

Kador & Partner, 80469 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**KALLIO, Kalle, FIN-06100 Porvoo, FI; KINNUNEN,
Esa, FIN-06100 Porvoo, FI; LEHTINEN, Arja,
FIN-00530 Helsinki, FI; MALMBERG, Anneli,
FIN-01120 Västernorsborg, FI; ORA, Marja, FIN-01390
Vantaa, FI**

(54) Bezeichnung: **ZWEISTUFEN-POLYMERISATIONSVERFAHREN**

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

[0001] Diese Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyethylenen mit einer langkettigen Verzweigung und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Polyethylens, in dem die langkettige Verzweigung in Anteilen mit einem bestimmten Molekulargewicht vorliegt.

[0002] Die Polymerchemiker sind ständig bemüht, Polyolefine herzustellen, die bessere Eigenschaften, z.B. mechanische oder optische Eigenschaften, aufweisen oder sich leichter verarbeiten lassen. Metallocenkatalysatoren und andere Katalysatoren mit einheitlichen aktiven Zentren ermöglichen die Produktion von Polyolefinen mit einer gesteuerten Molekülstruktur und einer engen Molekulargewichtsverteilung, und Polyolefine, die unter Verwendung solcher Katalysatorarten hergestellt wurden, besitzen oft bessere mechanische Eigenschaften. Diese Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird jedoch im allgemeinen nur auf Kosten der Verarbeitbarkeit erzielt.

[0003] Deshalb gab es viele Anstrengungen, Polyolefine mit besseren mechanischen Eigenschaften zu entwickeln, wobei eine befriedigende Verarbeitbarkeit erhalten bleibt.

[0004] Eine Methode zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Polyolefinen besteht darin, deren Molekülstruktur zu modifizieren, indem langkettige Verzweigungen in die Hauptkette des Polymers eingeführt werden. Während herkömmliche Ziegler-Natta-Katalysatoren bei der Einführung einer langkettigen Verzweigung in die Hauptkette eines Polymers nicht effektiv sind, ist in diesem Zusammenhang bei bestimmten Metallocenkatalysatoren eine Wirksamkeit festgestellt worden. Wenn diese Metallocenkatalysatoren bei der Polymerisation verwendet werden, führen sie jedoch leider oft zu Polyolefinen mit unbefriedigenden mechanischen Eigenschaften, insbesondere wenn die Polymerisation in einer einzigen Stufe durchgeführt wird. Obwohl die Verarbeitbarkeit von Polyolefinen, die von einem Katalysator mit einheitlichen aktiven Zentren abgeleitet sind, durch das Vorhandensein von langkettigen Verzweigungen verbessert wird, sind diese Polyolefine außerdem in bezug auf die Verarbeitbarkeit gegenüber z.B. unimodalem Polyethylen, das unter Anwendung der Ziegler-Katalyse erzeugt worden ist, und insbesondere gegenüber Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) oder bimodalem linearem Polyethylen noch unterlegen.

[0005] Eine langkettige Verzweigung kann in lineares Polyethylen eingeführt werden, indem das Polymer in Gegenwart eines Peroxid-Initiators in einem Extruder behandelt wird. Dieses Verfahren hat jedoch deutliche Nachteile, weil es z.B. problematisch ist, das Ausmaß der langkettigen Verzweigung im Polymer zu steuern und es keine Anpassung erlaubt, um zu sichern, daß nur eine Komponente mit einem bestimmten Molekulargewicht, z.B. die Komponente mit hohem Molekulargewicht, die langkettige Verzweigung aufweist.

[0006] Folglich besteht noch immer Bedarf nach einem Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, bei dem eine langkettige Verzweigung eingeführt werden kann, um die Verarbeitbarkeit ohne schädlichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, und insbesondere nach einem Verfahren, bei dem eine langkettige Verzweigung selektiv in einen Polyolefinanteil mit einem bestimmten Molekulargewicht in einem bimodalen oder multimodalen Polyolefin eingeführt werden kann.

[0007] Bimodale oder multimodale Polyolefine können durch Vermischen in der Schmelze hergestellt werden, obwohl es für die Sicherung einer befriedigenden Homogenität bevorzugt ist, mehrstufige Polymerisationsverfahren anzuwenden, z.B. zwei oder mehr Reaktoren in Reihe zu verwenden.

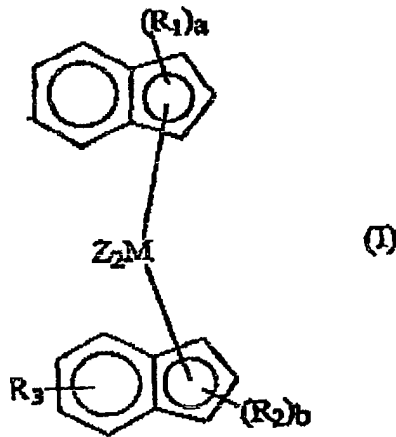
[0008] Bimodale oder multimodale Polyolefine sind vorteilhaft, weil sie die guten mechanischen Eigenschaften, die mit einer Komponente mit hohem Molekulargewicht verbunden sind, mit der Verarbeitbarkeit kombinieren, die mit einer Komponente mit geringem Molekulargewicht verbunden ist. Für die Verwendung bestimmter Polyolefine, z.B. Polyethylen, müssen jedoch die relativen Anteile der Komponenten mit hohem und mit geringem Molekulargewicht spezifisch angepaßt werden, um die gewünschte Zähigkeit, Festigkeit und die Beständigkeit gegenüber der umgebungsbeeinflussten Spannungsrißbildung zu sichern. Die vorstehend erläuterten Eigenschaften lassen sich leichter erreichen, wenn die Menge des Anteils mit hohem Molekulargewicht erhöht wird, und diese Erhöhung verschlechtert die Verarbeitbarkeit des Polyethylens. Folglich wäre es erwünscht, wenn der Anteil mit hohem Molekulargewicht so hergestellt werden könnte, daß er bessere Verarbeitungseigenschaften besitzt.

[0009] WO 00/40620 beschreibt eine mehrstufige Polymerisation, bei der ein Katalysator mit einheitlichen aktiven Zentren verwendet wird, wobei zumindest eine Stufe der Polymerisation ohne Wasserstoff erfolgt.

[0010] Es wurde nunmehr überraschenderweise festgestellt, daß bimodales oder multimodales Polyethylen mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften und Verarbeitungseigenschaften in einer Reihe von Stufen, vorzugsweise in einer Reihe von Reaktoren, z.B. zwei Reaktoren, hergestellt werden kann, indem die Reaktionsstufen sorgfältig angepaßt werden, um sicherzugehen, daß die langkettige Verzweigung nur in einem Anteil mit einem bestimmten Molekulargewicht, z.B. dem Anteil mit hohem Molekulargewicht, vorliegt.

[0011] Nach einem Gesichtspunkt gibt die vorliegende Erfindung folglich ein Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren von Ethylen an, wobei das Verfahren umfaßt:

i) in einer ersten Polymerisationsstufe kontinuierliches Polymerisieren von Ethylen und gegebenenfalls mindestens einem C_{3-10} - α -Olefin, wobei das Reaktionsgemisch ferner ein Verdünnungsmittel und einen Metallocen-Prokatalysator der Formel I umfaßt:



(wobei R_1 , das an einem oder beiden Ringen der Indenylgruppe vorliegen kann, jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, C_{3-8} -Cycloalkyl und Siloxy ausgewählt ist,

a 1 bis 7 ist,

R_2 jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, C_{3-8} -Cycloalkyl und Siloxy ausgewählt ist,

R_3 aus Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, C_{3-8} -Cycloalkyl und Siloxy ausgewählt ist,

b 1 bis 3 ist,

und ein R_1 und ein Rest R_2 oder ein R_1 und ein Rest R_3 zusammen eine Brücke mit 1, 2, 3 oder 4 Atomen bilden können,

M ein Übergangsmetall der Gruppe IV bis VIII ist, und

Z jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, Dialkylamido oder Halogen ist, mindestens einer von R_1 , R_2 und R_3 Siloxy ist),

wobei die erste Polymerisationsstufe im wesentlichen ohne Wasserstoff und bei einer Ethylenkonzentration von 0,005 bis 25 Mol-%, vorzugsweise 0,005 bis 4 Mol-%, bezogen auf das Verdünnungsmittel, durchgeführt wird, wodurch eine Polymersuspension erhalten wird,

ii) in einer zweiten Polymerisationsstufe kontinuierliches Polymerisieren der von der ersten Polymerisationsstufe resultierenden Polymersuspension mit Wasserstoff und dem Zusatz von weiterem Ethylen und gegebenenfalls mindestens einem C_{3-10} - α -Olefin;

wobei die erste und die zweite Polymerisationsstufe so durchgeführt werden, daß das Verhältnis zwischen dem Gewicht des in der ersten Polymerisationsstufe erzeugten Polymers und dem Gewicht des in der zweiten Polymerisationsstufe erzeugten Polymers 0,1:99,9 bis 20:80 beträgt, daß das in der ersten Polymerisationsstufe erzeugte Polymer langkettige Verzweigungen aufweist, und daß während der zweiten Polymerisationsstufe keine weiteren langkettigen Verzweigungen erzeugt werden.

[0012] Zu den Parametern, die in den beiden Polymerisationsstufen geändert werden könnten, gehören: die Art des Reaktors, die Art des Verdünnungsmittels, die Art des Comonomers, falls vorhanden, die Konzentration von Ethylen und irgendeinem Comonomer, die Art und der Gehalt des Katalysators und irgendeines Cokatalysators, die Verweilzeit im Reaktor, der Druck, die Temperatur und die Wasserstoffkonzentration.

[0013] Beim Erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die erste Polymerisationsstufe bei Bedingungen, die so ausgewählt sind, daß die Bildung der gewünschten langkettigen Verzweigung gesichert ist.

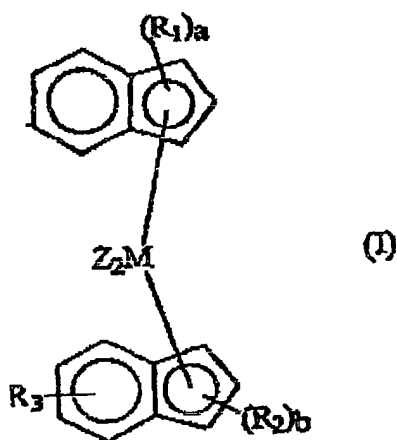
[0014] Die erste Polymerisationsstufe kann in Lösung, in der Gasphase oder der Suspensionsphase erfolgen, obwohl die erste Polymerisationsstufe vorzugsweise als Suspensionspolymerisation durchgeführt wird. Wenn

die erste Polymerisationsstufe als Suspensionspolymerisation durchgeführt wird, kann irgendein geeigneter Reaktor, wie ein kontinuierlicher gerührter Tankreaktor oder vorzugsweise ein Reaktor mit geschlossenem Kreis, verwendet werden. Bei einer stark bevorzugten Ausführungsform erfolgt die erste Polymerisationsstufe in einem Vorpolymerisationsreaktor.

[0015] Die erste Polymerisationsstufe kann bei irgendeiner geeigneten Temperatur und irgendeinem geeigneten Druck durchgeführt werden, wobei dies von der Art des verwendeten Reaktors abhängt. Praktisch ist jedoch festgestellt worden, daß die Bildung von Polyethylenen mit langkettigen Verzweigungen bei relativ niedrigen Polymerisationstemperaturen, wie 20 bis 75°C, vorzugsweise 40 bis 70°C, am wirksamsten stattfindet. Der Druck im Reaktor kann zwischen 1 und 100 bar variieren. Wenn die erste Polymerisationsstufe in einem kontinuierlichen gerührten Tankreaktor erfolgt, kann der Druck im Reaktor vorzugsweise 1 bis 25 bar betragen. Wenn die erste Polymerisationsstufe in einem Reaktor mit geschlossenem Kreis erfolgt, kann der Druck vorzugsweise 35 bis 70 bar betragen. Die Verweilzeit sollte typischerweise 10 bis 60 Minuten, z.B. 40 min, betragen.

[0016] Bei einer Suspensionspolymerisation ist es bevorzugt, ein inertes Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel zu verwenden, um die Suspensionsphase zu erzeugen. Das Verdünnungsmittel ist wie bei anderen Polymerisationsverfahren vorzugsweise ein nichtpolarer Kohlenwasserstoff, der keinen negativen Einfluß auf die Leistung des verwendeten Katalysators hat. Als Verdünnungsmittel kann ein linearer oder cyclischer gesättigter Kohlenwasserstoff, wie Butan, Propan, Petan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan oder Methylcyclohexan, oder ein aromatische Kohlenwasserstoff, wie Benzol, Toluol, Xylol oder Ethylbenzol, verwendet werden. Von diesen Verbindungen sind aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Isobutan und lineare C₅₋₁₀-Kohlenwasserstoffe bevorzugt. Das Verdünnungsmittel sollte vorzugsweise gereinigt werden, um Spuren von Sauerstoff, Feuchtigkeit, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid usw. zu entfernen, wie es auf diesem Fachgebiet allgemein bekannt ist, da solche Verunreinigungen nachteilige Einflüsse auf die Aktivität des Katalysators haben können.

[0017] Der in der ersten Polymerisationsstufe verwendete Katalysator umfaßt einen Metallocen-Prokatalysator der Formel I:



(wobei R₁, das an einem oder beiden Ringen der Indenylgruppe vorliegen kann, jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl, C₃₋₈-Cycloalkyl und Siloxy ausgewählt ist,

a 1 bis 7 ist,

R₂ jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl, C₃₋₈-Cycloalkyl und Siloxy ausgewählt ist,

R₃ aus C₁₋₁₀-Alkyl, C₃₋₈-Cycloalkyl und Siloxy ausgewählt ist,

b 1 bis 5 ist,

oder ein R₁ und ein Rest R₂ oder ein R₁ und ein Rest R₃ zusammen eine Brücke mit 1, 2, 3 oder 4 Atomen bilden können, insbesondere eine, bei der die Brückenatome aus C, Si und Ge ausgewählt sind, z.B. eine CH₂CH₂-Gruppe, eine Gruppe -[Ge(R₄)₂]- oder stärker bevorzugt eine Gruppe -[Si(R₄)₂]-, wobei R₄ jeweils unabhängig Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl oder C₃₋₈-Cycloalkyl ist,

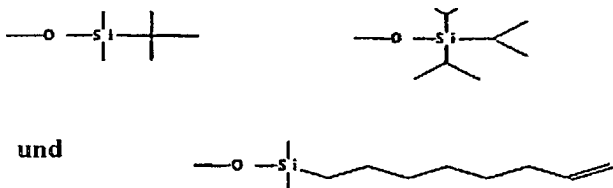
M ein Übergangsmetall der Gruppe IV bis VIII ist, und

Z jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl, Dialkylamido oder Halogen ist. Z kann folglich eine Gruppe mit der Formel N(C₁₋₈-Alkyl)₂ sein.

[0018] In den Verbindungen der Formel I können zwei oder mehr von Wasserstoff verschiedene Gruppen R₁ und/oder R₂ und/oder R₃ vorhanden sein.

[0019] Mindestens eine der Gruppen R_1 und/oder R_2 und/oder R_3 ist eine Siloxygruppe, z.B. eine Trialkylsiloxygruppe, insbesondere eine Tri(C_{1-20} -alkyl)siloxy-Gruppe oder eine äquivalente Gruppe, bei der eine oder mehrere der Alkyleinheiten durch eine Alkenyleinheit ersetzt sind.

[0020] Zu Beispielen geeigneter Siloxygruppen in den erfindungsgemäßen Metallocenkatalysatoren gehören



[0021] Das Übergangsmetall M ist vorzugsweise Zirconium, Titan, Hafnium oder Chrom, insbesondere Zirconium oder Titan. Z ist vorzugsweise Chlor.

[0022] Es ist auch bevorzugt, daß die Verbindung der Formel I ein Komplex eines überbrückten Bis- η -Liganden ist, z.B. daß eine CH_2CH_2 - oder $Si(R_4)_2$ -Brücke, insbesondere eine vorliegt, bei der R_4 jeweils Methyl ist.

[0023] Die Substituenten R_1 und/oder R_2 und/oder R_3 , die an der Brückenbildung nicht beteiligt sind, sind vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Siloxy.

[0024] Besonders bevorzugte Metallocene sind $Et[Ind]_2ZrCl_2$, $[Ind]_2ZrCl_2$ und $Si(CH_3)_2[Ind]_2ZrCl_2$.

[0025] Die Metallocen-Prokatalysatoren können nach irgendwelchen Verfahren hergestellt werden, die im Stand der Technik ausreichend dokumentiert sind. Die gemäß dieser Erfindung verwendeten Siloxyindenyl- η -Liganden können durch die Reaktion eines entsprechenden Siloxyindens mit einer Organolithiumverbindung, z.B. Methylithium oder Butyllithium, hergestellt werden. Der Ligand kann herkömmlich metallisiert werden, z.B. durch die Reaktion mit einem Halogenid des Metalls M, vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel, z.B. einem Kohlenwasserstoff oder einem Kohlenwasserstoff/Ether-Gemisch. Überbrückte Siloxyindenyl-Liganden können durch die Reaktion eines Siloxymonoindenyl-Liganden mit einem überbrückenden Mittel (z.B. $Si(CH_3)_2Cl_2$) oder mit einem überbrückenden Mittel und einem weiteren η -Liganden (z.B. einem Cyclopentadienyl-Liganden oder mit einem Indenyl-Liganden) aufgebaut werden.

[0026] Von Chlor verschiedene σ -Liganden können durch Verdrängung des Chlors aus einem mit η -Liganden verbundenen Metallchlorid durch die Reaktion mit einem geeigneten nucleophilen Reagenz (z.B. Methylithium oder Methylmagnesiumchlorid) oder anstelle eines Metallhalogenids durch Verwendung eines Reagenz, wie Tetrakisdimethylamidotitan- oder Metallverbindungen mit gemischten Chlor- und Dimethylamido-Liganden eingeführt werden.

[0027] Die verwendete Katalysatormenge hängt im allgemeinen von der Art des Katalysators, den Arten der Reaktoren und den Bedingungen und Eigenschaften ab, die das Polymerprodukt haben soll. Es können herkömmliche Katalysatormengen verwendet werden, wie sie in den hier genannten Dokumenten beschrieben sind.

[0028] Die Metallocene können in Kombination mit Cokatalysatoren verwendet werden, die für die Verwendung bei Olefinpolymerisationsverfahren bekannt sind. Zu geeigneten Cokatalysatoren gehören Alkylaluminiumverbindungen, insbesondere Alumoxane. Zu geeigneten Alumoxanen gehören C_{1-10} -Alkylalumoxane, z.B. Methylalumoxan (MAO) und Isobutylalumoxane (z.B. HIBAO und TIBAO), insbesondere MAO. Alumoxan-Cokatalysatoren sind bei Hoechst in WO-A-94/28034 beschrieben. Diese sind lineare oder cyclische Oligomere mit bis zu 40, vorzugsweise 3 bis 20 Struktureinheiten aus $-[Al(R'')O]-$ (wobei R'' Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Isobutyl, oder C_{6-18} -Aryl oder Gemische davon ist). Obwohl die Aluminiumalkylverbindung ein Aluminiumtrialkyl (z.B. Triethylaluminium (TEA)) oder ein Aluminiumdialkylhalogenid (z.B. Diethylaluminiumchlorid (DEAC)) ist, ist sie bevorzugt ein Alumoxan, insbesondere MAO, oder ein Isobutylalumoxan, z.B. TIBAO (Tetraisobutylalumoxan) oder HIBAO (Hexaisobutylalumoxan). In einer anderen Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Metallocenkatalysatoren jedoch mit anderen Cokatalysatoren, z.B. Borverbindungen, wie $B(C_6F_5)_3$, $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$, $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$ oder $Ni(CN)_4[B(C_6F_5)_3]_4^{2-}$, verwendet werden.

[0029] Falls erwünscht kann das Metallocen oder das Metallocen/Cokatalysator-Gemisch in ungetragener Form verwendet werden oder es kann gefällt und als solches verwendet werden. Das Metallocen oder dessen Reaktionsprodukt mit dem Cokatalysator wird vorzugsweise in getragener Form, z.B. in einen porösen parti-

kelförmigen Träger imprägniert, in den Polymerisationsreaktion eingeführt.

[0030] Das verwendete partikelförmige Trägermaterial ist vorzugsweise ein organisches oder anorganisches Material, z.B. ein Polymer (wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, ein Ethylen-Propylen-Copolymer, ein anderes Polyolefin oder Polystyrol oder eine Kombination davon). Solche polymeren Träger können durch Fällen eines Polymers oder durch eine Vorpolymerisation, z.B. der Monomere, die bei der Polymerisation verwendet werden, für die der Katalysator gedacht ist, erzeugt werden. Der Träger ist jedoch besonders bevorzugt ein Metall- oder Pseudometalloxid, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirconiumdioxid, oder ein Mischoxid, wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, insbesondere Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid. Besonders bevorzugt ist das Trägermaterial sauer, z.B. mit einer Acidität, die größer als die oder gleich der von Siliciumdioxid, stärker bevorzugt größer als die oder gleich der von Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und noch bevorzugter größer als die oder gleich der von Aluminiumoxid ist. Die Acidität des Trägermaterials kann unter Anwendung des TPD-Verfahrens (temperaturgesteuerte Desorption von Gas) untersucht und verglichen werden. Das verwendete Gas ist im allgemeinen Ammoniak. Je saurer der Träger, desto größer ist seine Kapazität, Ammoniakgas zu adsorbieren. Nachdem die Probe des Trägermaterials mit Ammoniak gesättigt worden ist, wird sie gesteuert erwärmt, und die desorbierte Ammoniakmenge wird als Funktion der Temperatur gemessen.

[0031] Besonders bevorzugt ist der Träger ein poröses Material, so daß das Metalloccen in die Poren des Trägers eingebracht werden kann, wobei z.B. ein Verfahren angewendet wird, das denen analog ist, die in WO 94/14856 (Mobil), WO 95/12622 (Borealis) und WO 96/00243 (Exxon) beschrieben sind. Die Partikelgröße ist nicht kritisch, liegt jedoch vorzugsweise im Bereich von 5 bis 200 µm, stärker bevorzugt von 20 bis 80 µm.

[0032] Vor dem Beladen wird das partikelförmige Trägermaterial vorzugsweise kalziniert, d.h. wärmebehandelt, vorzugsweise unter einem nichtreaktiven Gas, wie Stickstoff. Diese Behandlung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von mehr als 100°C, stärker bevorzugt bei 200°C oder darüber, z.B. 200 bis 800°C, insbesondere bei etwa 300°C. Die Kalzinierbehandlung erfolgt vorzugsweise für einige Stunden, z.B. 2 bis 30 Stunden, stärker bevorzugt etwa 10 Stunden.

[0033] Der Träger kann mit einem Alkylierungsmittel behandelt werden, bevor mit dem Metalloccen beladen wird. Die Behandlung mit dem Alkylierungsmittel kann unter Verwendung eines Alkylierungsmittels in der Gasphase oder der flüssigen Phase, z.B. in einem organischen Lösungsmittel für das Alkylierungsmittel, erfolgen. Das Alkylierungsmittel kann irgendein Mittel sein, das Alkylgruppen, vorzugsweise C₁₋₆-Alkylgruppen und besonders bevorzugt Methylgruppen, einführen kann. Solche Mittel sind auf dem Gebiet der organischen Synthesechemie allgemein bekannt. Das Alkylierungsmittel ist vorzugsweise eine Organometallverbindung, insbesondere eine Organoaluminiumverbindung (wie Trimethylaluminium (TMA), Dimethylaluminiumchlorid, Triethylaluminium) oder eine Verbindung, wie Methylolithium, Dimethylmagnesium, Triethylbor usw.

[0034] Die verwendete Menge des Alkylierungsmittels hängt von Anzahl der aktiven Plätze auf der Oberfläche des Trägers ab. Bei einem Siliciumdioxidträger können folglich z.B. Hydroxylgruppen an der Oberfläche mit dem Alkylierungsmittel reagieren. Im allgemeinen wird vorzugsweise ein Überschuß des Alkylierungsmittels verwendet, wobei irgendwelches unreaktiertes Alkylierungsmittel anschließend ausgewaschen wird.

[0035] Wenn ein Organoaluminium-Alkylierungsmittel verwendet wird, wird dies vorzugsweise in einer ausreichenden Menge verwendet, um eine Beladung von mindestens 0,1 mMol Al/g Träger, insbesondere mindestens 0,5 mMol Al/g, insbesondere mindestens 0,7 mMol Al/g, stärker bevorzugt mindestens 1,4 mMol Al/g Träger und noch bevorzugter 2 bis 3 mMol Al/g Träger bereitzustellen. Wenn die Oberfläche des Trägers besonders groß ist, können geringere Beladungen mit Aluminium verwendet werden. Besonders bevorzugte Aluminiumbeladungen bei einer Oberfläche von 300 bis 400 m²/g Träger können z.B. folglich im Bereich von 0,5 bis 3 mMol Al/g Träger liegen, wobei der besonders bevorzugte Bereich bei Oberflächen von 700 bis 800 m²/g Träger geringer ist.

[0036] Nach der Behandlung des Trägermaterials mit dem Alkylierungsmittel wird der Träger vorzugsweise aus dem Behandlungsfluid entfernt, und irgendwelches überschüssiges Behandlungsfluid kann ablaufen.

[0037] Das gegebenenfalls alkylierte Trägermaterial wird mit dem Metalloccen beladen, wobei vorzugsweise eine Lösung des Metalloccens in einem organischen Lösungsmittel dafür verwendet wird, wie es z.B. in den vorstehend genannten Patentdokumenten beschrieben ist. Das verwendete Volumen der Metalloccenlösung beträgt vorzugsweise 50 bis 500 % des Porenvolumens des Trägers, insbesondere vorzugsweise 80 bis 120 %. Die Konzentration der Metalloccenverbindung in der verwendeten Lösung kann von verdünnt bis gesättigt reichen, wobei dies von der Menge der aktiven Zentren des Metalloccens abhängt, die in die Poren des Trägers

eingbracht werden sollen.

[0038] Das aktive Metall (d.h. das Metall des Metallocens) wird vorzugsweise mit 0,1 bis 4 %, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 %, insbesondere 1,0 bis 2,0 %, bezogen auf das Gewicht des Metalls bezüglich des Trockengewichts der Trägermaterials, eingebracht.

[0039] Nachdem das Trägermaterial mit dem Metallocen beladen ist, kann der beladene Träger für die Verwendung bei der Olefinpolymerisation gewonnen werden, z.B. durch Abtrennung irgendeines Überschusses der Metallocenlösung und falls erwünscht durch Trocknen des beladenen Trägers, gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen, z.B. 25 bis 80°C.

[0040] In einer anderen Ausführungsform kann auch ein Cokatalysator, z.B. ein Alumoxan oder ein ionischer Aktivator für den Katalysator (wie eine Bor- oder Aluminiumverbindung, insbesondere ein Fluorborat) mit dem Trägermaterial für den Katalysator gemischt oder auf dieses aufgebracht werden. Das kann anschließend an das oder stärker bevorzugt gleichzeitig mit dem Beladen des Metallocens erfolgen, z.B. durch Aufnahme des Cokatalysators in der Lösung des Metallocens oder durch Kontakt des mit dem Metallocen beladenen Trägermaterials mit einer Lösung des Cokatalysators oder des Aktivators für den Katalysator, z.B. einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel. In einer anderen Ausführungsform kann jedoch irgendein derartiges weiteres Material dem mit dem Metallocen beladenen Trägermaterial im Polymerisationsreaktor zugesetzt oder kurz vor dem Dosieren des Katalysatormaterials in den Reaktor gegeben werden.

[0041] In diesem Zusammenhang kann es als eine Alternative zu einem Alumoxan bevorzugt sein, für den Katalysator einen Aktivator aus einem Fluorborat, insbesondere eine $B(C_6F_5)_3$ - oder insbesondere eine ${}^9B(C_6F_5)_4$ -Verbindung, wie $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$ oder $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$, zu verwenden. Es können auch andere Borate der allgemeinen Formel $(Kation^+)_a(Borat^-)_b$ verwendet werden, wobei a und b positive Zahlen sind.

[0042] Wenn ein solcher Cokatalysator oder Aktivator für den Katalysator verwendet wird, wird er vorzugsweise in einem Molverhältnis zum Metallocen von 0,1:1 bis 10000:1, insbesondere von 1:1 bis 50:1, insbesondere von 1:2 bis 30:1 verwendet. Wenn ein Alumoxan-Cokatalysator verwendet wird, beträgt das Molverhältnis von Aluminium:Metall des Metallocens (M) für einen ungetragenen Katalysator insbesondere geeigneterweise 2:1 bis 10000:1, vorzugsweise 50:1 bis 1000:1. Wenn der Katalysator getragen ist, beträgt das Molverhältnis von Al:M geeigneterweise 2:1 bis 10000:1, vorzugsweise 50:1 bis 400:1. Wenn ein Boran-Cokatalysator (Aktivator für den Katalysator) verwendet wird, beträgt das Molverhältnis von B:M geeigneterweise 2:1 bis 1:2, vorzugsweise 9:10 bis 10:9, insbesondere 1:1. Wenn ein neutraler Cokatalysator vom Triarylbor-Typ verwendet wird, beträgt das Molverhältnis von B:M typischerweise 1:2 bis 500:1, normalerweise würde jedoch auch etwas Aluminiumalkyl verwendet. Bei Verwendung von ionischen Tetraarylboratverbindungen ist es bevorzugt, statt Ammonium-Gegenionen Carbonium zu verwenden oder ein Molverhältnis von B:M von weniger als 1:1 anzuwenden.

[0043] Wenn das weitere Material auf das mit Metallocen beladene Trägermaterial aufgebracht wird, kann der Träger gewonnen und falls erwünscht getrocknet werden, bevor er bei der Olefinpolymerisation verwendet wird.

[0044] Obwohl es in Betracht gezogen wird, zusätzlich zu dem vorstehend beschriebenen Metallocen Katalysatoren, z.B. einen weiteren Metallocenkatalysator oder einen Ziegler-Katalysator, zu verwenden, ist es bevorzugt, wenn die Polymerisation in Gegenwart eines einzigen Metallocenkatalysators stattfindet.

[0045] Die Katalysatoren können entweder diskontinuierliche oder kontinuierlich in die erste Polymerisationsstufe eingeführt werden, wobei auf diesem Fachgebiet bekannte Verfahren angewendet werden. Ein diskontinuierliches Verfahren für die Einführung von Katalysatoren in einen Reaktor ist z.B. in EP-A-428054 offenbart, und ein kontinuierliches Verfahren ist in EP-A-576503 offenbart, die beide hier als Bezug erwähnt werden.

[0046] Das bei der Polymerisation verwendete Olefinmonomer ist Ethylen, gegebenenfalls zusammen mit Comonomeren, wie Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen usw. Als Comonomere können auch Diolefine verwendet werden, insbesondere jene mit zwei endständigen Doppelbindungen, z.B. Butadien. Die Verwendung solcher Polyene bildet einen bevorzugten Gesichtspunkt dieser Erfindung. Ethylen und Comonomere können durch irgendeine herkömmliche Methode in den Reaktor eingefügt werden, und diese werde vorzugsweise kontinuierlich eingeführt.

[0047] Die erste Polymerisationsstufe muß bei einer geringen Monomerkonzentration erfolgen. Ohne an eine

Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, daß durch die Verwendung einer geringen Ethylenkonzentration im Reaktionsfluid ein Polymer mit einem hohen Molekulargewicht und einer langkettigen Verzweigung erzeugt wird. Wenn die erste Polymerisationsstufe in der Suspensionsphase erfolgt, sollte die Ethylenkonzentration im Reaktionsgemisch, das in der ersten Reaktionsstufe verwendet wird, folglich zwischen 0,005 und 4 Mol-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2 Mol-%, insbesondere zwischen 0,1 und 1 Mol-%, auf das verwendete Verdünnungsmittel bezogen, liegen. Wenn die Polymerisation in der ersten Stufe in der Gasphase erfolgt, sollte die Ethylenkonzentration zwischen 5 und 15 Mol-% liegen.

[0048] Wenn ein Comonomer eingeführt wird, um z.B. die Dichte des Polymers zu regeln, kann das Molverhältnis zwischen Comonomer und Ethylen zwischen 0 und 1 liegen.

[0049] Wasserstoff sollte in der ersten Polymerisationsstufe nicht vorhanden sein, da Wasserstoff zur Bildung von gesättigten Endgruppen führt, die nicht an der nachfolgenden Polymerisation beteiligt sein können, und somit die Bildung einer langkettigen Verzweigung verringert.

[0050] Die zweite Polymerisationsstufe kann in Lösung, in einer Suspension oder in der Gasphase erfolgen. Obwohl die zweite Polymerisationsstufe im gleichen Reaktor wie die erste Polymerisationsstufe durchgeführt werden kann, ist es bevorzugt, wenn ein zweiter Reaktor verwendet wird. Außerdem ist es bevorzugt, wenn die zweite Polymerisationsstufe auch in einer Suspensionsphase erfolgt, besonders wenn die erste Polymerisationsstufe eine Vorpolymerisation ist. Die Polymerisationsbedingungen in der zweiten Polymerisationsstufe werden so ausgewählt, daß das aus der zweiten Stufe gewonnene Polymer die gewünschten Eigenschaften, z.B. die erforderliche Dichte und Schmelzfließrate, aufweist.

[0051] Die Übertragung des Reaktionsgemischs aus der ersten in die zweite Polymerisationsstufe kann durch herkömmliche Methoden erfolgen, die dem Fachmann allgemein bekannt sind.

[0052] Die Temperatur der zweiten Polymerisationsstufe kann so gewählt werden, daß eine möglichst hohe Wirksamkeit des Katalysators erzielt wird, während noch ein stabiles Verfahren aufrechterhalten wird, um die gewünschten Eigenschaften des Produktes zu erreichen. Die Temperatur ist z.B. typischerweise höher als in der ersten Polymerisationsstufe jedoch niedriger als der Schmelzpunkt des Polymers, das erzeugt wird. Ein typischer Bereich wäre 50 bis 110°C, vorzugsweise 70 bis 100°C.

[0053] Der Druck in der zweiten Polymerisationsstufe hängt wiederum von der Art des Reaktors ab. Wenn die zweite Polymerisationsstufe in einem kontinuierlichen gerührten Tankreaktor erfolgt, kann der Druck 3 bis 30 bar, vorzugsweise 4 bis 20 bar betragen. Wenn die zweite Stufe in einem Reaktor mit geschlossenem Kreis effektiv ist, kann der Druck 30 bis 70 bar, vorzugsweise 40 bis 65 bar betragen. Wenn die Polymerisationsstufe in einem Gasphasenreaktor durchgeführt wird, liegt der Druck zwischen 5 und 40 bar, vorzugsweise zwischen 10 und 30 bar. Eine typische Verweilzeit für einen Reaktor mit geschlossenem Kreis oder einen Tankreaktor beträgt 30 bis 80 Minuten, z.B. 40 Minuten. Bei einem Gasphasenreaktor beträgt die Verweilzeit etwa 1 bis 5 Stunden, z.B. 3 Stunden.

[0054] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die zweite Polymerisationsstufe in einem Reaktor mit geschlossenem Kreis, da die Polymerisation bei superkritischen Bedingungen bei einer Temperatur und einem Druck durchgeführt werden kann, die höher als die entsprechenden kritischen Eigenschaften des Fluids sind. Wenn superkritische Bedingungen angewendet werden, ist es erwünscht, Propan als Verdünnungsmittel und vorzugsweise 1-Buten als Comonomer zu verwenden.

[0055] Wenn die zweite Polymerisationsphase in einem Gasphasenreaktor durchgeführt wird, würden senkrechte Reaktoren mit gerührtem Bett, ein waagerechter Reaktor mit gerührtem Bett oder ein Wirbelbettreaktor zu den geeigneten Reaktoren gehören. Der letztere Reaktor kann natürlich mit einem mechanischen Rührer ausgestattet sein.

[0056] Es ist bevorzugt, in der zweiten Stufe Wasserstoff zu verwenden, um dazu beizutragen, sowohl das Molekulargewicht zu regeln als auch die Bildung von langkettigen Verzweigungen zu verhindern. Die Verwendung von Wasserstoff ist dem Fachmann allgemein bekannt. Wasserstoff kann in einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Ethylen von 1 bis 1000 ppm (d.h. von 1 bis 1000 Mole Wasserstoff pro Millionen Mole Ethylen) verwendet werden.

[0057] Obwohl das Verfahren für zwei Reaktoren beschrieben worden ist, kann der Fachmann natürlich erkennen, daß drei oder mehr Reaktoren verwendet werden können.

[0058] Das Polyethylen-Homo- oder -Copolymer, das durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugt wird, hat im allgemeinen hervorragende mechanische Eigenschaften und Verarbeitungseigenschaften. In ähnlicher Weise werden im allgemeinen Verbesserungen beim Schmelzviskositätsverhalten und Partikelmorphologie erreicht.

[0059] Das Gewichtsverhältnis zwischen der Polymermenge, die in der ersten Polymerisationsstufe erzeugt worden ist, und der Polymermenge, die in der zweiten Polymerisationsstufe erzeugt worden ist, beträgt 0,1:99,9 bis 20:80, vorzugsweise 0,5:99,5 bis 15:85, insbesondere 1:99 bis 12:88. Das in der ersten Polymerisationsstufe erzeugte Polymer weist langkettige Verzweigungen auf, und während der zweiten Polymerisationsstufe werden im wesentlichen keine weiteren langkettigen Verzweigungen erzeugt.

[0060] Das Molekulargewicht der Polymere, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugt werden, kann im Bereich von 50000 bis 500000 g/Mol liegen, und sie haben eine Dichte von 900 bis 975 kg/m³. Im allgemeinen wird die Komponente mit hohem Molekulargewicht in der ersten Reaktionsstufe erzeugt und weist ein Molekulargewicht von 50000 bis 500000 g/Mol, vorzugsweise 100000 bis 500000 g/Mol auf.

[0061] Die Molekulargewichtsverteilung der Polymere, die durch diese Erfindung hergestellt werden, kann 1,8 bis 10 betragen. Der Schmelzindex der durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten Polymere kann im Bereich von 0,01 bis 2000 g/10 min liegen.

[0062] Das Vorhandensein einer langkettigen Verzweigung kann unter Anwendung der nachstehend beschriebenen Verfahren indirekt nachgewiesen werden. Insbesondere kann das Vorhandensein einer langkettigen Verzweigung durch Vergleich des Fließverhaltens des Polymers (insbesondere des Strukturviskositätsverhaltens (SHI) und des Elastizitätsmoduls (G')) mit der Molekulargewichtsverteilung, die durch GPC gemessen wird, abgeleitet werden. Das Fließverhalten und die MWD sollten sich typischerweise ähnlich verhalten, so daß Polymere mit einer weiten MWD auch einen hohen Wert für SHI und G' aufweisen. Das absolute Molekulargewicht hat auch einen gewissen Einfluß auf das SHI und den G', so daß Polymere mit einem hohen Molekulargewicht einen höheren Wert für SHI und G' im Vergleich mit Polymeren mit einem geringen Molekulargewicht aufweisen. Eine Kombination aus geringem MW und einem hohen Wert für SHI und/oder G' ist ein Hinweis auf eine langkettige Verzweigung im Polymer.

[0063] Der Nachweis einer langkettigen Verzweigung ist in *Macromolecules* 1998, 31, 8448-8454 (Malmberg et al.), *Macromolecules* 1998, 31, 3639-3647 (Vega et al.), *Macromolecules* 1999, 32, 8454-8464 (Shroff et al.) und *Macromolecules* 1996, 29, 8280-8281 (Carella) zusammenfassend erläutert.

[0064] Es ist bevorzugt, wenn das in der ersten Polymerisationsstufe erzeugte Polymer eine relativ geringe Anzahl von langkettigen Verzweigungen aufweist, z.B. 0,1 bis 4 langkettige Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome, insbesondere 0,5 bis 2 langkettige Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome.

[0065] Alle hier genannten Veröffentlichungen werden hier als Bezug erwähnt.

[0066] Die Erfindung wird nunmehr unter Bezugnahme auf die folgenden nicht begrenzenden Beispiele weiter erläutert.

Versuche

Schmelzfließrate

[0067] Die Schmelzfließrate, als MFR abgekürzt, bezeichnet das Gewicht des Polymers, das bei einer bestimmten Temperatur unter einer angegebenen Last durch eine Standarddüse extrudiert worden ist. Die Fußnote kennzeichnet die Last, MFR₂ wurde z.B. bei einer Last von 2,16 kg bei 190°C gemessen. Dieses Verfahren ist in ISO 1133 C4, ASTM D 1238 und DIN 53735 beschrieben.

Molekulargewichtsverteilung (MWD)

[0068] Die Molekulargewichtsverteilung wurde mit einem Gerät Waters 150 C GPC (Gel-Permeationschromatographie) mit zwei Säulen mit gemischten Betten und einer 10⁷ A Säule und einem Detektor Waters 150 D RI gemessen. Als Lösungsmittel wurde 1,2,4-Trichlorbenzol (TCP) verwendet. Die Messung erfolgte bei 135°C. Das Gerät war mit einem Polystyrolstandard mit einer engen MWD und einem Polyethylenstandard mit einer weiten MWD geeicht worden.

Dynamisches Fließverhalten

[0069] Das Fließverhalten der Polymere wurde unter Verwendung eines dynamischen Rheometers Rheometrics RDA II bestimmt. Die Messungen erfolgten bei 190°C unter einer Stickstoffatmosphäre. Die Messungen ergeben den Speichermodul (G') und den Verlustmodul (G'') zusammen mit dem absoluten Wert der komplexen Viskosität (η^*) als Funktion der Frequenz (ω) oder den absoluten Wert des komplexen Moduls (G^*).

$$\eta^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)}/\omega$$

$$G^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)}$$

[0070] Gemäß dem Cox-Merz-Gesetz ist die Funktion der komplexen Viskosität $\eta^*(\omega)$ gleich der Funktion der herkömmlichen Viskosität (Viskosität als Funktion der Scherrate), wenn die Funktion in rad/s verwendet wird. Wenn diese empirische Gleichung gilt, entspricht der absolute Wert des komplexen Moduls der Scherbelastung bei herkömmlichen Viskositätsmessungen (d.h. im stabilen Zustand). Das bedeutet, daß die Funktion $\eta^*(G^*)$ die gleiche wie die Viskosität als Funktion der Scherbelastung ist.

[0071] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Viskosität bei einer geringen Scherbelastung oder η^* bei einem niedrigen G^* (die als Annäherung an die sogenannte Nullviskosität dient) als Maß für das durchschnittliche Molekulargewicht verwendet. Andererseits wird die Strukturviskosität, d.h. die Abnahme der Viskosität mit G^* , um so deutlicher, je weiter die Molekulargewichtsverteilung ist. Diese Eigenschaft kann ungefähr bestimmt werden, wenn ein sogenannter Strukturviskositätsindex SHI als Verhältnis der Viskositäten bei zwei unterschiedlichen Scherbelastungen definiert wird. In den nachfolgenden Beispielen wurden die Scherbelastungen (oder G^*) 0 und 100 kPa verwendet. Folglich gilt:

$$SHI_{0/100} = \eta^*_0/\eta^*_{100}$$

worin

η^*_0 die Viskosität bei einer Scherrate von Null ist
 η^*_{100} die komplexe Viskosität bei $G^* = 100$ kPa ist.

[0072] Wie vorstehend erwähnt, werden die Funktion des Speichermoduls G' (ω) und die Funktion des Verlustmoduls G'' (ω) durch dynamische Messungen als primäre Funktionen erhalten. Der Wert des Speichermoduls bei einem bestimmten Wert des Verlustmoduls nimmt mit der Weite der Molekulargewichtsverteilung zu. Diese Größe hängt jedoch stark von der Form der Molekulargewichtsverteilung des Polymers ab. In den Beispielen wird der Wert für G' bei $G'' = 5$ kPa verwendet.

Beispiel 1: Vorpolymerisation

Herstellung des Katalysators

[0073] 168 g eines Metallocenkomplexes (überbrücktes, mit Siloxy substituiertes Bisindenylzirconiumdichlorid, gemäß der Patentanmeldung FI 960437) und 9,67 kg einer 30 %igen MAO-Lösung, von Albemarle geliefert, wurden gemischt, und es wurden 3,18 kg trockenes gereinigtes Toluol zugesetzt. Die so erhaltene Komplexlösung wurde auf 9 kg des Siliciumdioxidträgers SP9-243, von Grace geliefert, gegeben. Der Komplex wurde innerhalb von 2 Stunden sehr langsam durch gleichmäßiges Besprühen zugesetzt. Die Temperatur wurde unter 30°C gehalten. Das Gemisch konnte nach der Zugabe des Komplexes 2 Stunden bei 30°C reagieren.

[0074] Der so erhaltene Katalysator wurde 6 h bei einer Temperatur von 75°C unter Stickstoff getrocknet. Nach dem Trocknen unter Stickstoff wurde der Katalysator 10 h unter Vakuum weitergetrocknet.

Vorpolymerisation

[0075] Die Polymerisation erfolgte in einem 5 l Buchi-Autoklaven in 3500 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1,9 bis 2,3 bar, 1-Hexen wurde kontinuierlich zusammen mit Ethylen bei einem Hexen/Ethylen-Verhältnis von 71,4 Mol/kMol, Wasserstoffgehalt 0 Mol/kMol, zugeführt, die Temperatur betrug 50°C, und die Reaktionszeit lag bei 240 min. 363 mg des Katalysators wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 240 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 33 g, was eine Katalysatoraktivität von 0,02 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0076] Die Polymereigenschaften sind in Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 2: Vorpolymerisation

Vorpolymerisationsschritt:

[0077] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Buten lag bei 10 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 50°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 211 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 3,5 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,02 kg PE/g Kat. h ergibt.

Beispiel 3: Vorpolymerisation + Suspension

Vorpolymerisationsschritt:

[0078] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Buten lag bei 10 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 50°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 171 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 4 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,02 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0079] Die Reaktion wurde unmittelbar nach der Vorpolymerisation in einem zweiten Schritt fortgesetzt:

Suspensionsschritt:

[0080] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen wurde auf 5 bar erhöht, der Gehalt an 1-Buten lag bei 40 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 80°C und die Reaktionszeit bei 60 min. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 289 g, was eine Aktivität des Katalysators im Suspensionsschritt von 1,68 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0081] Die Aufteilung zwischen Vorpolymerisation/Suspension beträgt 1,4/98,6 %/ %.

[0082] Die Polymereigenschaften sind in Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 4: Vorpolymerisation

Vorpolymerisationsschritt:

[0083] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 2 bar, der Gehalt an 1-Buten lag bei 10 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 50°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 271 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 6,4 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,02 kg PE/g Kat. h ergibt.

Beispiel 5: Vorpolymerisation

Vorpolymerisationsschritt:

[0084] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 2 bar, der Gehalt an 1-Buten lag bei 10 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 30°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 238 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 2 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,01 kg PE/g Kat. h ergibt.

Beispiel 6: Vorpolymerisation + Suspension

Vorpolymerisationsschritt:

[0085] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 2 bar, der Gehalt an 1-Buten lag bei 10 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 30°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 240 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 2 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,01 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0086] Die Reaktion wurde unmittelbar nach der Vorpolymerisation in einem zweiten Schritt fortgesetzt:

Suspensionsschritt:

[0087] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen wurde auf 5 bar erhöht, der Gehalt an 1-Buten lag bei 40 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 80°C und die Reaktionszeit bei 60 min. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 440 g, was eine Aktivität des Katalysators im Suspensionsschritt von 1,8 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0088] Die Aufteilung zwischen Vorpolymerisation/Suspension beträgt 0,5/99,5 %/ %.

[0089] Die Polymereigenschaften sind in Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 7: Vorpolymerisation

Vorpolymerisationsschritt:

[0090] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Buten lag bei 10 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 30°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 311 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 2 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,01 kg PE/g Kat. h ergibt.

Beispiel 8: Vorpolymerisation + Suspension

Vorpolymerisationsschritt (gleiche Bedingungen wie in Beispiel 6):

[0091] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Buten lag bei 10 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 30°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 120 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 1 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,008 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0092] Die Reaktion wurde unmittelbar nach der Vorpolymerisation in einem zweiten Schritt fortgesetzt:

Suspensionsschritt:

[0093] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen wurde auf 5 bar erhöht, der Gehalt an 1-Buten lag bei 40 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 80°C und die Reaktionszeit bei 60 min. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 231 g, was eine Aktivität des Katalysators im Suspensionsschritt von 1,9 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0094] Die Aufteilung zwischen Vorpolymerisation/Suspension beträgt 0,35/99,5 %/ %.

[0095] Die Polymereigenschaften sind in Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 9: Vorpolymerisation

Vorpolymerisationsschritt:

[0096] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 10 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 30°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 216 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 1,2 g, was eine Aktivität des Katalysators im Vorpolymerisationsschritt von 0,01 kg PE/g Kat. h ergibt.

Beispiel 10: Vorpolymerisation + Suspension

Vorpolymerisationsschritt:

[0097] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 10 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 30°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 130 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 0,7 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,006 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0098] Die Reaktion wurde unmittelbar nach der Vorpolymerisation in einem zweiten Schritt fortgesetzt:

Suspensionsschritt:

[0099] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen wurde auf 5 bar erhöht, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 40 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 80°C und die Reaktionszeit bei 60 min. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 152 g, was eine Aktivität des Katalysators im Suspensionsschritt von 1,2 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0100] Die Aufteilung zwischen Vorpolymerisation/Suspension beträgt 0,44/99,56 %/ %.

[0101] Die Polymereigenschaften sind in Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 11: Vorpolymerisation + Suspension

Vorpolymerisationsschritt:

[0102] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 0,5 bar, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 0 ml, der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 15°C und die Reaktionszeit bei 30 min. 126 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 30 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 0,5 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,004 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0103] Die Reaktion wurde unmittelbar nach der Vorpolymerisation in einem zweiten Schritt fortgesetzt:

Suspensionsschritt:

[0104] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen wurde auf 5 bar erhöht, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 40 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 80°C und die Reaktionszeit bei 60 min. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 284 g, was eine Aktivität des Katalysators im Suspensionsschritt von 2,25 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0105] Die Aufteilung zwischen Vorpolymerisation/Suspension beträgt 0,2/99,8 %/ %.

[0106] Die Polymereigenschaften sind in Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 12: Vorpolymmerisation

Vorpolymerisationsschritt:

[0107] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 0 ml, der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 30°C und die Reaktionszeit bei 15 min. 317 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 15 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 1,5 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,02 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0108] Die Eigenschaften des Polymers sind in Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 13: Vorpolymmerisation + Suspension

Vorpolymerisationsschritt:

[0109] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 0 ml, der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 30°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 138 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 5,0 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,04 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0110] Die Reaktion wurde unmittelbar nach der Vorpolymerisation in einem zweiten Schritt fortgesetzt:

Suspensionsschritt:

[0111] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen wurde auf 5 bar erhöht, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 40 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 80°C und die Reaktionszeit bei 60 min. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 150 g, was eine Aktivität des Katalysators im Suspensionsschritt von 1,1 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0112] Die Aufteilung zwischen Vorpolymerisation/Suspension beträgt 3/97 %/ %.

[0113] Die Polymereigenschaften sind in Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 14: Vorpolymmerisation

Vorpolymerisationsschritt:

[0114] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 2 bar, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 0 ml, der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 50°C und die Reaktionszeit bei 30 min. 358 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 30 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 7 g, was eine Aktivität des Katalysators im Vorpolymerisationsschritt von 0,02 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0115] Die Eigenschaften des Polymers sind in Tabellen 2 und 3 ersichtlich.

Beispiel 15: Vorpolymmerisation + Suspension

Vorpolymerisationsschritt:

[0116] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen betrug 2 bar, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 0 ml, der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 50°C und die Reaktionszeit bei 30 min. 142 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 30 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 1,2 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,01 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0117] Die Reaktion wurde unmittelbar nach der Vorpolymerisation in einem zweiten Schritt fortgesetzt:

Suspensionsschritt:

[0118] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen wurde auf 5 bar erhöht, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 40 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 80°C und die Reaktionszeit bei 60 min. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 112 g, was eine Aktivität des Katalysators im Suspensionsschritt von 0,8 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0119] Die Aufteilung zwischen Vorpolymerisation/Suspension beträgt 1/99 %/ %.

[0120] Die Polymereigenschaften sind in Tabellen 2 und 3 ersichtlich.

Beispiel 16: Vorpolymerisation + Suspension

Vorpolymerisationsschritt:

[0121] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 0 ml, der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 50°C und die Reaktionszeit bei 45 min. 143 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 45 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 1,5 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,01 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0122] Die Reaktion wurde unmittelbar nach der Vorpolymerisation in einem zweiten Schritt fortgesetzt:

Suspensionsschritt:

[0123] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen wurde auf 5 bar erhöht, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 40 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 80°C und die Reaktionszeit bei 60 min. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 146 g, was eine Aktivität des Katalysators im Suspensionsschritt von 1,0 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0124] Die Aufteilung zwischen Vorpolymerisation/Suspension beträgt 1/99 %/ %.

[0125] Die Polymereigenschaften sind in Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 17: Vorpolymerisation + Suspension

Vorpolymerisationsschritt:

[0126] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan. Der Partialdruck von Ethylen betrug 1 bar, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 0 ml, der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 50°C und die Reaktionszeit bei 30 min. 148 mg des Katalysators (wie in Beispiel 1 hergestellt) wurden dem Autoklaven zugeführt. Nach 30 min Polymerisation betrug die geschätzte Ausbeute von Polyethylen 1,5 g, was eine Aktivität des Katalysators im ersten Vorpolymerisationsschritt von 0,01 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0127] Die Reaktion wurde unmittelbar nach der Vorpolymerisation in einem zweiten Schritt fortgesetzt:

Suspensionsschritt:

[0128] Die Polymerisation wurde in einem 3 l Buchi-Autoklaven in 1800 ml i-Butan fortgesetzt. Der Partialdruck von Ethylen wurde auf 5 bar erhöht, der Gehalt an 1-Hexen lag bei 40 ml (chargenweise Zugabe), der Wasserstoffgehalt betrug 0 Mol/kMol, die Temperatur lag bei 80°C und die Reaktionszeit bei 60 min. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute von Polyethylen 180 g, was eine Aktivität des Katalysators im Suspensionsschritt von 1,2 kg PE/g Kat. h ergibt.

[0129] Die Aufteilung zwischen Vorpolymerisation/Suspension beträgt 1/99 %/ %.

[0130] Die Polymereigenschaften sind in Tabellen 2 und 3 ersichtlich.

Vergleichsbeispiel 1: Ziegler-Natta-Polymerisation

Herstellung des Katalysators

[0131] Der Ziegler-Natta-Katalysator für die Polymerisation wurde wie folgt hergestellt:

Herstellung eines Mg-Komplexes

[0132] 7,9 g (60,8 mMol) 2-Ethyl-1-hexanol wurden langsam zu 27,8 g (33,2 mMol) 19,9 %igem Butyloctylmagnesium gegeben. Die Reaktionstemperatur wurde unter 35°C gehalten. Dieser Komplex wurde bei den folgenden Herstellungsverfahren des Katalysators verwendet. Das Verhältnis von 2-Ethyl-1-hexanol/Butyloctylmagnesium beträgt 1,83:1.

Herstellung einer festen Katalysatorkomponente

[0133] 3,7 g (1,0 mMol/g Träger) 20 %iges EADC wurden zu 5,9 g eines Trägers aus Siliciumdioxid Sylopol 5510/MgCl₂ mit einer mittleren Partikelgröße von 20 µm gegeben, und das Gemisch wurde 1 Stunde bei 30°C gerührt. Es wurden 5,7 g (0,9 mMol/g Träger) des Komplexes, der bei der Herstellung des Komplexes erzeugt worden war, zugesetzt, und das Gemisch wurde 4 Stunden bei 35 bis 45°C gerührt. Es wurde 0,6 g (0,55 mMol/g Träger) TiCl₄ zugesetzt, und das Gemisch wurde 5 Stunden bei 45°C gerührt. Der Katalysator wurde 3 Stunden bei 45 bis 80°C getrocknet.

Suspensionspolymerisation

[0134] Die Polymerisation erfolgte in einem 3 l Büchi-Autoklaven in 1800 ml Pentan. Der Partialdruck von Ethylen wurde bei 4,4 bar eingestellt, es wurde kein Comonomer verwendet, der Partialdruck von Wasserstoff wurde bei 0,01 bar eingestellt, und die Temperatur wurde bei 90°C festgelegt. Die Polymerisation wurde eingeleitet, indem 28,5 mg des vorstehend hergestellten Katalysators zusammen mit 0,3 ml einer 10 %igen Lösung von Triethylaluminium in Heptan (entspricht einem Molverhältnis von Al/Ti von 16) in den Autoklaven eingespritzt wurden. Nach 60 min Polymerisation wurde der Versuch beendet, und es wurde eine Ausbeute von Polyethylen von 464 g festgestellt, was eine Aktivität des Katalysators von 16,3 kg PE/g Kat. ergibt.

Schlußfolgerung aus den Beispielen

[0135] Das Bezugsmaterial von Vergleichsbeispiel 1, das unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators erzeugt worden war, ist ein lineares Polymer ohne langkettige Verzweigungen. Wie in Tabelle 3 ersichtlich, hat das Polymer von Beispiel 1, das bei Vorpolymerisation erhalten worden war, zweifellos einen höheren SHI und G'_{2kPa} als das Bezugsmaterial, wohingegen es ein geringeres Molekulargewicht und eine engere Molekulargewichtsverteilung aufweist. Das weist auf das Vorhandensein von langkettigen Verzweigungen hin.

[0136] Die Werte der Beispiele 15 und 17 zeigen, daß auch diese Polymere einen höheren SHI und G'_{2kPa} als das Bezugsmaterial aufweisen. Außerdem haben sie auch ein geringeres Molekulargewicht und eine engere MWD. Es wird somit deutlich, daß auch diese Polymere langkettige Verzweigungen enthalten. Anhand der Werte für das Fließverhalten von Beispiel 1 und der von Beispiel 15 und 17 wird auch deutlich, daß im wesentlichen alle langkettigen Verzweigungen im Vorpolymerisationsschritt erzeugt worden waren und bei der Suspensionspolymerisation keine weiteren langkettigen Verzweigungen gebildet wurden.

[0137] Somit wird deutlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren für die Herstellung eines Ethylenpolymers mit einer sehr geringen Menge an langkettigen Verzweigungen geeignet ist, die keinen negativen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Polymers hat, jedoch die Verarbeitbarkeit verbessert.

Tabelle 1

Bsp.	Vorpolymerisation					Suspensionspolymerisation	
	Comonomer	Comonomermenge, ml	Temp. °C	Zeit min	C ₂ -Druck, bar	durchgeführt	Comonomer
1	1-Hexen	71 ¹	50	240	2	nein	-
2	1-Buten	10	50	45	1	nein	-
3	1-Buten	10	50	45	1	ja	1-Buten
4	1-Buten	10	50	45	2	nein	-
5	1-Buten	10	30	45	2	nein	-
6	1-Buten	10	30	45	2	ja	1-Buten
7	1-Buten	10	30	45	1	nein	-
8	1-Buten	10	30	45	1	ja	1-Hexen
9	1-Hexen	10	30	45	1	nein	-
10	1-Hexen	10	30	45	1	ja	1-Hexen
11	-	0	15	30	0,5	ja	1-Hexen
12	-	0	30	15	1	nein	-
13	-	0	30	45	1	ja	1-Hexen
14	-	0	50	30	2	nein	-
15	-	0	50	30	2	ja	1-Hexen
16	-	0	50	45	1	ja	1-Hexen
17	-	0	50	30	1	ja	1-Hexen

Vorpolymerisation im Verdünnungsmittel Isobutan.

Suspensionspolymerisationsbedingungen:

Comonomermenge 40 ml, Temperatur 80°C, Reaktionszeit 60 min, Partialdruck von Ethylen 5 bar, Volumen des Verdünnungsmittels Isobutan 1800 ml.

Bemerkungen:

¹ Kontinuierliche Zufuhr des Comonomers, Einheit Mol Comonomer/kMol Ethylen

Tabelle 2

Bsp.	Comonomer (Gew.-%)	DSC, Schmelzpunkt °C	DSC, Kristallinität, %	DSC, Kristemp. °C	MFR _{21,6} g/10 min	MFR _{2,16} g/10 min	M _n g/Mol	M _w g/Mol	M _z g/Mol	M _w /M _n
1	5,1	120,4	40,9	108	4,8		48500	144000	334000	3
2	7,7 ¹	98,9	33,2	91,9			38100	173000	579000	4,5
3		117,7	40,6	105,8	4,09					
4	1,8 ¹	121,9	45,4	109,9	4,09		63000	177000	400000	2,8
5	1,2 ¹	123,7	43,2	109,7			83300	251000	690000	3
6		120,3	43,5	107,4	2,2					
7	2,7	120,5	36,8	108,8			57200	153000	366000	2,7
8		114,6	39,9	100,7	4,3	0,14				
9	1,7	126,8	49,1	116,6			11900	67000	175000	5,6
10		117,0	41,5	104,1	6,8	0,26				
11										
12		130,3	40,7	116,5			64600	296000	1393000	4,6
13										
14		131,8	51	116,8			77200	263000	642000	3,4
15					4	0,11				
16		119,3	46,1	107,4						
17					5,2	0,18				

Bemerkungen:

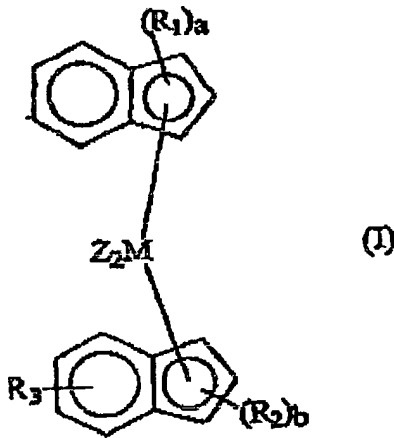
¹ Als Comonomer wird 1-Buten verwendet

Tabelle 3

Bsp.	η_{1kPa}	SHI _{1/1}	G' _{2kPa}	MFR ₂₁	MFR _{2,1}	M _n	M _w	M _z	M _w /M _n
1	224000	32,0	1480	4,8	N.M.	48500	144000	334000	3
14	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	77200	263000	642000	3,4
15	118000	7,6	930	4	0,11	59700	179000	N.M.	3,0
16	85500	7,8	930	5,2	0,18	53800	172000	N.M.	3,2
Vgl.- Bsp. 1	78900	4,7	550	4,4		43600	240000		5,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren von Ethylen, wobei das Verfahren umfaßt:
i) in einer ersten Polymerisationsstufe kontinuierliches Polymerisieren von Ethylen und gegebenenfalls mindestens einem C₃₋₁₀- α -Olefin, wobei das Reaktionsgemisch ferner ein Verdünnungsmittel und einen Metallocen-Prokatalysator der Formel I umfaßt:



(wobei R_1 , das an einem oder beiden Ringen der Indenylgruppe vorliegen kann, jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, C_{3-8} -Cycloalkyl und Siloxy ausgewählt ist, a 1 bis 7 ist,

R_2 jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, C_{3-8} -Cycloalkyl und Siloxy ausgewählt ist, R_3 aus Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, C_{3-8} -Cycloalkyl und Siloxy ausgewählt ist,

b 1 bis 3 ist,

und ein R_1 und ein Rest R_2 oder ein R_1 und ein Rest R_3 zusammen eine Brücke mit 1, 2, 3 oder 4 Atomen bilden können,

M ein Übergangsmetall der Gruppe IV bis VIII ist, und

Z jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, Dialkylamido oder Halogen ist, mindestens einer von R_1 , R_2 und R_3 Siloxy ist),

wobei die erste Polymerisationsstufe im wesentlichen ohne Wasserstoff und bei einer Ethylenkonzentration von 0,005 bis 25 Mol-%, bezogen auf das Verdünnungsmittel, durchgeführt wird, wodurch eine Polymersuspension erhalten wird,

ii) in einer zweiten Polymerisationsstufe kontinuierliches Polymerisieren der von der ersten Polymerisationsstufe resultierenden Polymersuspension mit Wasserstoff und dem Zusatz von weiterem Ethylen und gegebenenfalls mindestens einem C_{3-10} - α -Olefin;

wobei die erste und die zweite Polymerisationsstufe so durchgeführt werden, daß das Verhältnis zwischen dem Gewicht des in der ersten Polymerisationsstufe erzeugten Polymer und dem Gewicht des in der zweiten Polymerisationsstufe erzeugten Polymer 0,1:99,9 bis 20:80 beträgt, daß das in der ersten Polymerisationsstufe erzeugte Polymer langkettige Verzweigungen aufweist und daß während der zweiten Polymerisationsstufe keine weiteren langkettigen Verzweigungen erzeugt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Homo- oder Copolymer von Ethylen bimodal ist und die Komponente mit höherem Molekulargewicht, die die langkettigen Verzweigungen umfaßt, in der ersten Stufe erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die erste Stufe in einem Vorpolymerisationsreaktor erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Temperatur im Vorpolymerisationsreaktor während der ersten Stufe zwischen 40 und 70°C liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Verdünnungsmittel Toluol, Isobutan oder ein linearer C_{5-10} -Kohlenwasserstoff ist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei im Prokatalysator R_1 und ein Rest R_2 zusammen eine CH_2CH_2 - oder eine $-[Si(R_4)_2]$ -Brücke bilden, wobei R_4 jeweils unabhängig Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl oder C_{3-8} -Cycloalkyl ist.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei in dem Prokatalysator zumindest ein Rest R_1 und/oder R_2 eine $Tri(C_{1-20}$ -Alkyl)siloxygruppe oder eine äquivalente Gruppe ist, bei der eine oder mehrere Alkyl-Einheiten durch eine Alkenyl-Einheit ersetzt sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in dem Prokatalysator Z Chlor ist und M Zr, Ti, Cr oder Hf ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Polymerisation in Gegenwart eines Cokatalysators stattfindet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die erste Stufe in der Suspensionsphase erfolgt und die Ethylenkonzentration in der Stufe zwischen 0,01 und 2 Mol-%, bezogen auf das Verdünnungsmittel, liegt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die zweite Stufe in der Suspensionsphase in einem Reaktor erfolgt, der von dem verschieden ist, der für die Durchführung der ersten Stufe verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei 1 bis 1000 Mole Wasserstoff pro 1000000 Mole Ethylen verwendet werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die zweite Stufe in einem Reaktor mit geschlossenem Kreis bei superkritischen Bedingungen stattfindet, das Verdünnungsmittel Propan ist und das Comonomer 1-Buten ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen