



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 09 261 T2 2004.05.27**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 062 255 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 09 261.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB99/00713**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 907 754.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/046308**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **16.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.12.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **02.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.05.2004**

(51) Int Cl.7: **C08F 110/02**  
**C08J 5/18, C08F 4/70**

(30) Unionspriorität:

<b>9805336</b>	<b>12.03.1998</b>	<b>GB</b>
<b>9806661</b>	<b>27.03.1998</b>	<b>GB</b>
<b>9809598</b>	<b>07.05.1998</b>	<b>GB</b>
<b>9823319</b>	<b>23.10.1998</b>	<b>GB</b>

(73) Patentinhaber:

**BP Chemicals Ltd., London, GB**

(74) Vertreter:

**Lederer & Keller, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, DE, ES, FI, FR, GB, IT, NL, SE**

(72) Erfinder:

**CLUTTON, Quentin, Edward, Edinburgh EH4 3NJ, GB; HOPE, Stephen, Philip, Alva, Clackmannanshire FK12 5LE, GB; PARTINGTON, Roy, Stephen, Walton-on-Thames, Surrey KT12 1NS, GB; SAMSON, Norman, John, Stirling FK8 2BN, GB**

(54) Bezeichnung: **ÄTHYLEN-HOMOPOLYMER**

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] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyethylen-Zusammensetzungen.

[0002] Viele verschiedene Qualitäten von Polyethylen werden für verschiedene Anwendungen hergestellt und gleichfalls gibt es eine breite Vielzahl von physikalischen Eigenschaften von Polyethylen, welche in jedem Fall wichtig sind. Im Allgemeinen ist es nicht unbedingt eine einzige Eigenschaft, die für eine besondere Anwendung wichtig ist, sondern es sind mehrere: das Auffinden eines Polyethylens, welches die richtige Kombination jener Eigenschaften besitzt, ist das wesentliche Ziel umfangreicher Forschung. Beispielsweise sind bei Rohr- und Formanwendungen alle Eigenschaften, wie Dichte, Viskosität (d. h. Schmelzflussrate), Schlagfestigkeit und Steifigkeit von Bedeutung.

[0003] Die Verwendung von bestimmten Übergangsmetallverbindungen zum Polymerisieren von 1-Olefinen, beispielsweise Ethylen, ist auf dem Fachgebiet gut bekannt. Siliziumdioxidgetragene Chromkatalysatoren unter Verwendung des Phillips-Verfahrens sind seit einigen Jahrzehnten bekannt. Die Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren, beispielsweise jene Katalysatoren, die durch Aktivieren von Titanhalogeniden mit Organometallverbindungen, wie Triethylaluminium, hergestellt werden, ist für viele kommerzielle Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen von grundlegender Bedeutung. In den letzten Jahren hat die Verwendung von bestimmten Metallocenkatalysatoren (beispielsweise Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorid, aktiviert mit Alumoxan) Katalysatoren mit potenziell hoher Aktivität bereitgestellt. Diese verschiedenen Katalysatorsysteme stellen Polymerprodukte mit einer Vielzahl von Eigenschaften bereit.

[0004] Grundstoff-Polyethylene werden kommerziell in einer Vielzahl von verschiedenen Arten und Qualitäten hergestellt. Die Homopolymerisation von Ethylen mit auf Übergangsmetall basierenden Katalysatoren führt zur Herstellung von sogenannten „hoch dichten“ Qualitäten von Polyethylen. Diese Polymere haben relativ hohe Steifigkeit und sind zur Herstellung von Gegenständen verwendbar, wo innewohnende Steifigkeit gefordert ist, wie Rohr- und Formprodukte.

[0005] WO 98/27124, veröffentlicht nach dem frühesten Prioritätsdatum dieser Erfindung, offenbart, dass Ethylen durch In-Kontaktbringen desselben mit bestimmten Eisen- oder Cobaltkomplexen von ausgewählten 2,6-Pyridincarboxaldehydbis(iminen) und 2,6-Diacetylpyridinbis(iminen) polymerisiert werden kann. Es gibt keine Offenbarung bezüglich der Eigenschaften von durch solche Katalysatoren hergestelltem Polyethylen, und weil das in jenen Beispielen hergestellte Polyethylen, worin das Molekulargewicht höher als oligomerisch ist, sehr breite Molekulargewichtsverteilungen zeigt, würde es nicht den Bereich von Eigenschaften aufweisen, der in dieser Anmeldung betrachtet wird.

[0006] Wir haben eine Klasse von neuen Homopolymeren von Ethylen gefunden, welche eine Kombination von Eigenschaften aufweisen, die dasselbe insbesondere zur Verwendung in Rohr-, Folien- und Formprodukten besonders geeignet macht. Folglich stellt ein erster Aspekt der Erfindung ein Homopolymer von Ethylen bereit, das:

eine Dichte [annealed density]  $D$ /gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $D > 1104 - 5 M_w^{-0,0116}$ ; und

entweder eine Schlagfestigkeit nach Charpy  $I$ /High-Load-Schmelzindex  $H$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $I > 35 - OH^{-0,4}$ ,

oder einen dynamischen Lagerungsmodul [dynamic storage modulus]  $G'$  von 2,9 oder weniger, aufweist.

[0007] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  wird durch GPC gemessen. Die Dichte [annealed density] wird durch die Spezifikation ISO 1872-1: 1993 unter Verwendung von Testverfahren ISO 1183: 1987 gemessen. Die Schlagfestigkeit nach Charpy wird gemäß ISO 179-1982/2/A an druckgeformten Platten sind gemäß der Spezifikation BS EN ISO 1872-2: 1997 gemessen. Der High-Load-Schmelzindex (HLMI) ist ein üblicherweise verwendetes Maß, welches wie MFR einen Hinweis auf die Schmelzviskosität und folglich auf das Molekulargewicht gibt. Es wird durch einen Schmelzindexer bezüglich des Schmelzausstoßes (g/10 Minuten) unter einer gegebenen hohen Last (high load) (21,6 kg) durch eine Standarddüsenöffnung bestimmt. In dieser Anmeldung wird HLMI gemäß ASTM D1238 Bedingung F, 21,6 kg bei 190°C, gemessen.

[0008] Der dynamische Lagerungsmodul  $G'$  wird formal als der Lagerungsmodul, gemessen bei einem Verlustmodul ( $G''$ ) von 5 kPa, definiert. Er ist im Wesentlichen der Modul der Schmelze, gemessen „in Phase“ mit der auferlegten Oszillation bei einem dynamischen Test und kann zur Quantifizierung der Elastizität der Schmelze herangezogen werden. Die Beharrungszustandskomplianz ( $J_s^0$ ) ist eine viskoelastische Eigenschaft von Polymer. Verfahren zum Messen von  $J_s^0$  und eine Erörterung ihrer Anwendung können in einer Vielzahl von Lehrbüchern gefunden werden (siehe beispielsweise Kapitel 2 und 10 „Melt Rheology and its Role in Plastics Processing, Theory and Applications“, von John M. Dealy und Kurt F. Wissbrun, veröffentlicht von Van Nostrand Reinhold, New York, 1990).  $J_s^0$  wird als eine brauchbare Eigenschaft zur Polymercharakterisierung erkannt und wurde als unabhängig für das mittlere Molekulargewicht eines Polymers gefunden, jedoch stark beeinflusst durch seine Molekulargewichtsverteilung, insbesondere durch die Fraktion von vorliegendem Polymer mit sehr hohem Molekulargewicht. Die Messung von  $J_s^0$  oder einer gewissen damit verbundenen Schmelz-viskoelastischen Eigenschaft ist ein viel empfindlicheres Verfahren zum Charakterisieren von Polymeren auf sub-

tile Unterschiede in der Molekulargewichtsverteilung als Messungen der verdünnten Lösung. Jedoch ist  $J_s^0$  schwierig direkt aus dem hohen Molekulargewicht von Polyethylenen zu messen und deshalb wird ein indirektes Verfahren verwendet: es kann sich auf den Lagerungsmodul ( $G'$ ) beziehen, gemessen in einem dynamischen Test bei niedriger Frequenz ( $\omega$ ), auf die Beziehung

$$G'(\omega) = J_s^0 [G''(\omega)]^2 \text{ für } \omega \rightarrow 0,$$

worin  $G''$  der Verlustmodul, auch gemessen bei niedriger Frequenz, ist. In der Praxis ist es deshalb möglich,  $G'$  bei einem niedrigen Bezugswert von  $G''$  zu messen und diesen Parameter als einen Hinweis dafür anzuwenden, dass die Fraktion an Polymer mit sehr hohem Molekulargewicht vorliegt. Das Verfahren zum Messen von  $G'$  wird in den nachstehenden Beispielen beschrieben.

[0009] In einem zweiten Aspekt stellt die Erfindung ein Homopolymer von Ethylen bereit, das eine Polydispersität  $M_w/M_n$  von 16 oder weniger aufweist und worin die Breite seiner Molekulargewichtsverteilung auf der Hälfte der Peakhöhe mindestens 1,6 ist. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung wird in einem logarithmischen Maßstab gemessen.

[0010] Vorzugsweise ist die Polydispersität  $M_w/M_n$  zwischen 7 und 16. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$ , wie  $M_w$ , wird durch GPC gemäß NAMAS-Verfahren MT/GPC/02 gemessen. Bei solch relativ niedrigen Polydispersitäten haben wir gefunden, dass die erfindungsgemäßen Homopolymere eine charakteristisch deutliche Molekulargewichtsverteilung aufweisen, welche mathematisch in der vorstehenden Weise ausgedrückt werden kann. Es wird angenommen, dass dies zumindest teilweise für einige der neuen, nachstehend angeführten Eigenschaften verantwortlich ist.

[0011] Vorzugsweise wird die Dichte [annealed density]/Molekulargewichts-Beziehung durch die Gleichung  $D > 1105,5 M_w^{-0,0116}$  definiert. Die Schlagfestigkeit nach Charpy/HLMI-Beziehung wird vorzugsweise durch die Gleichung  $I > 37, OH^{-0,42}$ , bevorzugter  $I > 38, 38,8H^{-0,42}$ , definiert.

[0012] Während Polyethylen-Homopolymere bekannt sind, die mindestens eine der durch vorstehend genannten Beziehungen definierte Eigenschaften aufweisen, hat keines die sowohl durch die Dichte- als auch Schlagfestigkeit nach Charpy-Beziehungen definierten Eigenschaften. Diese einzigartige Kombination von Eigenschaften macht das erfindungsgemäße Polyethylen für eine Vielzahl von Anwendungen besonders geeignet. Beispielsweise bedeutet die verbesserte Dichte : Schmelzmasse-Flussrate-(MFR)-Leistung (MFR ist umgekehrt proportional zu dem Molekulargewicht) der erfindungsgemäßen Verbindungen, dass es für eine gegebene MFR möglich ist, Gegenstände, wie Flaschen oder Trommeln, mit einem höheren Steifigkeitszu-Gewichtsverhältnis herzustellen. Dies ist besonders vorteilhaft für die Herstellung von schnell im Kreislauf zu führenden, dünnwandigen Flaschen. Das höhere Schlagfestigkeit : MFR-Verhältnis ist vorteilhaft für Trommel- oder größere Behälter-Anwendungen; entweder, um die Schlagfestigkeit eines Behälters für ein gegebenes Gewicht zu verbessern oder um das Gewicht für eine gegebene Schlagfestigkeit zu vermindern. Somit ermöglichen es die erfindungsgemäßen Verbindungen, Behälter mit vermindertem Gewicht unter Beibehalten von sowohl Steifigkeit als auch Schlagfestigkeit herzustellen.

[0013] Es ist ebenfalls bevorzugt, dass das Homopolymer einen MFR-Abfall beim Compoundieren von 20% oder weniger aufweist, wenn der HLMI weniger als 10 ist. Mit „MFR-Abfall beim Compoundieren“ ist der Unterschied zwischen dem Schmelz-Fluss-Verhältnis von compoundierten Pellets des Homopolymers und der MFR des Pulvers vor dem Compoundieren gemeint. Der MFR von Polyethylen fällt im Allgemeinen beim Compoundieren ab: je kleiner dieses Abfallen, umso kleiner ist/sind die Änderung beim Verarbeiten und die Viskositätseigenschaften beim Compoundieren aus Pulver zu Pellets. Somit ist der relativ kleine MFR-Abfall, erfahren durch die erfindungsgemäßen Homopolymere, beim Compoundieren vorteilhaft, weil er anzeigt, dass sie bei minimalen Änderungen in den Eigenschaften compoundiert werden können. Die Schmelzmasse-Flussrate der Polymere wird gemäß ISO 1133: 1997–Teil 7 gemessen. Die für MFR in dieser Beschreibung angeführten Werte sind in dg/min.

[0014] Vorzugsweise hat das Homopolymer auch eine Beziehung von Matrizenquellung [die swell] S (bei einer Scherrate von 15/s und 190°C) zu HLMI H, definiert durch die Gleichung  $S < 10 \log_{10} H + 30$ , vorzugsweise  $S < 10 \log_{10} H + 29$  und bevorzugter  $S < 10 \log_{10} H + 28$ . Es ist auch bevorzugt, dass das Homopolymer eine Polydispersität ( $M_w/M_n$ ) von weniger als 30 aufweist.

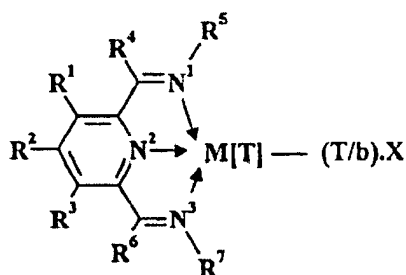
[0015] Bevorzugte Homopolymere enthalten auch Vinylendgruppen. Im Allgemeinen ist der Vinylgehalt größer als 0,3 pro 1000 Kohlenstoffatomen (0,3/1000C) und vorzugsweise größer als 0,5/1000C. Die Anzahl von Vinylen pro 1000C wird durch Pressen einer Folie des Polymers bei 150°C und Erhalten eines Spektrums bei 2  $\text{cm}^{-1}$  Auflösung bestimmt. Die Vinylkonzentration wird aus der 909  $\text{cm}^{-1}$  Wellenbande gemäß der Formel

[0016] Vinylgehalt/1000C =  $(14 \cdot A_{909})/d \cdot t \cdot E$ , worin  $A_{909}$  = Absorption bei 909  $\text{cm}^{-1}$ , d = Dichte, t = Foliendicke, E = molare Absorptivität von Vinylgruppe, bestimmt.

[0017] Ein weiterer Aspekt der Erfindung stellt eine Folie eines Polymers von Ethylen bereit, wobei die Folie aufweist eine Dichte von mindestens 957  $\text{kg/m}^3$ , eine Dart-Schlagfestigkeit von mindestens 130 g und eine Polydispersität von weniger als 12.

[0018] Der Begriff „Folie“ bedeutet in diesem Zusammenhang eine Blasfolie mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  oder weniger. Die Folie ist vorzugsweise ein Homopolymer von Ethylen. Die Dart-Schlagfestigkeit ist ein auf dem

Fachgebiet gut bekannter Test und gibt wirksam ein Maß für die erforderliche Kraft an, um ein Loch durch eine gespannte Folie zu stoßen. Einzelheiten von diesem Test werden in den nachstehenden Beispielen angegeben. Vorzugsweise ist die Dart-Schlagfestigkeit mindestens 140 g und bevorzugter mindestens 150 g. [0019] Die erfindungsgemäßen Polymere können geeigneterweise unter Verwendung eines Polymerisationskatalysators hergestellt werden, umfassend eine Verbindung der Formel B:



Formel B

worin M Fe[II], Fe[III], Co [I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] oder Ru[IV] darstellt; X ein Atom oder eine Gruppe, kovalent oder ionisch gebunden an das Übergangsmetall M, wiedergibt; T der Oxidationszustand des Übergangsmetalls M ist und b die Valenz des Atoms oder der Gruppe X ist; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff; und wenn einer oder mehrere von R<sup>1</sup>-R<sup>7</sup> Kohlenwasserstoff, substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierten Heterokohlenwasserstoff darstellen, können die zwei oder mehreren gebunden sein, unter Bildung von einem oder mehreren cyclischen Substituenten.

[0020] Das durch X in der Verbindung der Formel B wiedergegebene Atom oder Gruppe sind vorzugsweise ausgewählt aus Halogenid, Sulfat, Nitrat, Thiolat, Thiocarboxylat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Hydrid, Kohlenwasserstoffoxid, Carboxylat, Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff und Heterokohlenwasserstoff. Beispiele für solche Atome oder Gruppen sind Chlorid, Bromid, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Octyl, Decyl, Phenyl, Benzyl, Methoxid, Ethoxid, Isopropoxid, Tosylat, Triflat, Formiat, Acetat, Phenoxid und Benzoat.

[0021] Es ist bevorzugt, dass zusätzlich zu (1) der Verbindung der Formel B, der Katalysator außerdem, (2) eine aktivierende Menge einer Aktivatorverbindung, vorzugsweise einer Organoaluminiumverbindung oder einer Hydrokohlenwasserstoffborverbindung, enthält. Geeignete Organoaluminiumverbindungen schließen Trialkylaluminiumverbindungen, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tributylaluminium, Tri-n-octylaluminium, Ethylaluminiumdichlorid, Diethylaluminiumchlorid und Alumoxane ein. Alumoxane sind auf dem Fachgebiet typischerweise als die oligomeren Verbindungen bekannt, die durch gesteuerte Addition von Wasser an eine Alkylaluminiumverbindung, beispielsweise Trimethylaluminium, hergestellt werden können. Solche Verbindungen können linear, cyclisch oder Gemische davon sein. Kommerziell erhältliche Alumoxane werden im Allgemeinen als Gemische von linearen und cyclischen Verbindungen angenommen. Die cyclischen Alumoxane können durch die Formel [R<sup>16</sup>AlO] und die linearen Alumoxane durch die Formel R<sup>17</sup>(R<sup>18</sup>AlO)<sub>s</sub> wiedergegeben werden, worin s eine Zahl von etwa 2 bis 50 ist und worin R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> Kohlenwasserstoffgruppen, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl-, Ethyl- oder Butylgruppen, wiedergeben.

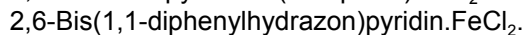
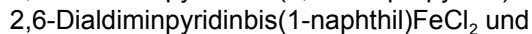
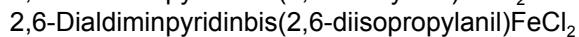
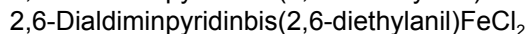
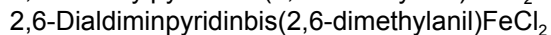
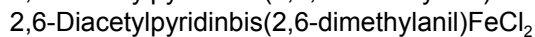
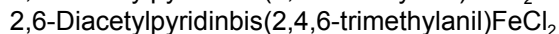
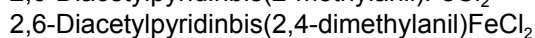
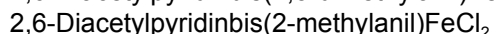
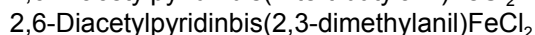
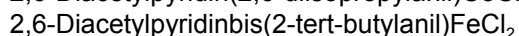
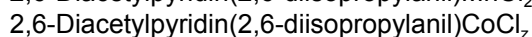
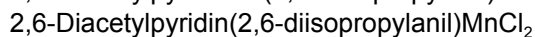
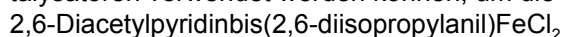
[0022] Beispiele für geeignete Kohlenwasserstoffborverbindungen sind Dimethylphenylammoniumtetra(phenyl)borat, Trityltetra(phenyl)borat, Triphenylbor, Dimethylphenylammoniumtetra(pentafluorphenyl)borat, Natriumtetrakis[(bis-3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, H<sup>+</sup>(OEt<sub>2</sub>)[(Bis-3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Trityltetra(pentafluorphenyl)borat und Tris(pentafluorphenyl)bor.

[0023] Bei der Herstellung der bevorzugten Katalysatoren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere wird die Menge der aktivierenden Verbindung, ausgewählt aus Organoaluminiumverbindungen und Kohlenwasserstoffborverbindungen, die anzuwenden sind, leicht durch einfaches Testen, beispielsweise durch die Herstellung von kleinen Testproben, bestimmt, die verwendet werden können, um kleine Mengen des/der Monomer(en) zu polymerisieren und somit die Aktivität des hergestellten Katalysators zu bestimmen. Es wird im Allgemeinen gefunden, dass die angewendete Menge ausreichend ist, um 0,1 bis 20 000 Atome, vorzugsweise 1 bis 2000 Atome, von Aluminium oder Bor pro Fe-, Co-, Mn- oder Ru-Metallatom, in der Verbindung der Formel A bereitzustellen.

[0024] Der bevorzugte Polymerisationskatalysator zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfasst vorzugsweise zusätzlich (3) eine neutrale Lewis-Base. Neutrale Lewis-Basen sind auf dem Fachgebiet der Ziegler-Natta-Katalysator-Polymerisationstechnologie gut bekannt. Beispiele für Klassen von neutralen Lewis-Basen, die geeigneterweise in der vorliegenden Erfindung angewendet werden, sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Alkene oder Alkine, primäre, sekundäre und tertiäre Amine, Amide, Phosphora-

mide, Phosphine, Phosphite, Ether, Thioether, Nitrile, Carbonylverbindungen, beispielsweise Ester, Ketone, Aldehyde, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sulfoxide, Sulfone und Boroxine. Obwohl 1-Olefine als neutrale Lewis-Basen für die erfindungsgemäßen Zwecke wirken können, werden sie als Monomer- oder Comonomer-1olefine betrachtet und nicht als neutrale Lewis-Basen an sich. Jedoch Alkene, die innere Olefine darstellen, beispielsweise 2-Buten und Cyclohexen, werden als neutrale Lewis-Basen in der vorliegenden Erfindung betrachtet. Bevorzugte Lewis-Basen sind tertiäre Amine und aromatische Ester, beispielsweise Dimethylanilin, Diethylanilin, Tributylamin, Benzoessäureethylester und Benzoessäurebenzylester. In diesem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können Komponenten (1), (2) und (3) des Katalysatorsystems gleichzeitig oder in jeder gewünschten Reihenfolge zusammengebracht werden. Jedoch, wenn Komponenten (2) und (3) Verbindungen darstellen, die stark miteinander in Wechselwirkung treten, beispielsweise eine stabile Verbindung miteinander bilden, ist es bevorzugt, entweder Komponenten (1) und (2) oder Komponenten (1) und (3) in einem anfänglichen Schritt, vor dem Einführen der definierten Endkomponente, zusammenzubringen. Vorzugsweise werden Komponenten (1) und (3) miteinander kontaktiert, bevor Komponente (2) eingeführt wird. Die Mengen von Komponenten (1) und (2), die bei der Herstellung dieses Katalysatorsystems angewendet werden, sind, wie vorstehend in der Beziehung zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren beschrieben, geeignet. Die Menge der neutralen Lewis-Base [Komponente (3)] ist vorzugsweise derart, um ein Verhältnis von Komponente (1) : Komponente (3) im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 1000, vorzugsweise im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 20, bereitzustellen. Komponenten (1), (2) und (3) des Katalysatorsystems können beispielsweise als die unverdünnten Materialien, als eine Suspension oder Lösung der Materialien, in einem geeigneten Verdünnungs- oder Lösungsmittel (beispielsweise einem flüssigen Kohlenwasserstoff) zusammengebracht werden oder, wenn mindestens eine der Komponenten flüchtig ist, durch Anwenden des Dampfes der Komponente. Die Komponenten können bei jeder gewünschten Temperatur miteinander zusammengebracht werden. Das Vermischen der Komponenten miteinander bei Raumtemperatur ist im Allgemeinen befriedigend. Das Erhitzen auf höhere Temperaturen, beispielsweise bis zu 120°C, kann, falls gewünscht, ausgeführt werden; beispielsweise, um besseres Mischen der Komponenten zu erreichen. Es ist bevorzugt, das Zusammenbringen von Komponenten (1), (2) und (3) in einer Inertatmosphäre (z.B. trockenem Stickstoff) oder im Vakuum auszuführen. Falls es erwünscht ist, den Katalysator auf einem Trägermaterial (siehe nachstehend) anzuwenden, kann dies beispielsweise durch Vorbilden des Katalysatorsystems, umfassend Komponenten (1), (2) und (3), und Imprägnieren des Trägermaterials, vorzugsweise mit einer Lösung davon, oder durch Einführen von einer oder mehreren der Komponenten, gleichzeitig oder nacheinander zu dem Trägermaterial, erreicht werden. Falls erwünscht, kann das Trägermaterial selbst die Eigenschaften einer neutralen Lewis-Base aufweisen und kann als Komponente (3) oder anstelle davon angewendet werden. Ein Beispiel eines Trägermaterials mit neutralen Lewis-Base-Eigenschaften ist Poly(aminostyrol) oder ein Copolymer von Styrol und Aminostyrol (d. h. Vinylanilin).

[0025] Die Nachstehenden sind Beispiele für Stickstoffenthaltende Übergangsmetallkomplexe (1), die als Katalysatoren verwendet werden können, um die erfindungsgemäßen Polymere herzustellen:



[0026] Die Katalysatoren können ein Gemisch von Verbindungen, wie beispielsweise ein Gemisch von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub>-Komplex und 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub>-Komplex, oder ein Gemisch von 2,6-Diacetylpyridin(2,6-diisopropylanil)CoCl<sub>2</sub> und 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub>, enthalten. Zusätzlich zu der einen oder den mehreren definierten Übergangsmetallverbindungen können die erfindungsgemäßen Katalysatoren auch eine oder mehrere andere Arten von Übergangsmetallverbindungen oder Katalysatoren, beispielsweise Übergangsmetallverbindungen des in herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen verwendeten Typs, auf Metallocen basierenden Katalysatoren, oder wärmeaktivierten, getragenen Chromoxidkatalysatoren (beispielsweise Katalysator vom Phillips-Typ), einschließen.

[0027] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können ungetragen oder auf einem Trägermaterial, beispiels-

weise Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, oder auf einem Polymer oder Prepolymer, beispielsweise Polyethylen, Polystyrol oder Poly(aminostyrol), getragen werden.

[0028] Falls erwünscht, können die Katalysatoren in situ in Gegenwart des Trägermaterials gebildet werden oder das Trägermaterial kann gleichzeitig oder aufeinanderfolgend mit einer oder mehreren der Katalysator-komponenten vorimprägniert oder vorgemischt werden. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können, falls erwünscht, auf einem heterogenen Katalysator, beispielsweise auf einem Magnesiumhalogenid-getragenen Ziegler-Natta-Katalysator, einem getragenen Katalysator vom Phillips-Typ (Chromoxid) oder einem getragenen Metallocenkatalysator, getragen werden. Die Bildung des getragenen Katalysators kann beispielsweise durch Behandeln der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen mit Alumoxan in einem geeigneten inerten Verdünnungsmittel, beispielsweise einem flüchtigen Kohlenwasserstoff, Aufschlämmen eines teilchenförmigen Trägermaterials mit dem Produkt und Verdampfen des flüchtigen Verdünnungsmittels, erreicht werden. Der hergestellte getragene Katalysator liegt vorzugsweise in Form eines rieselfähigen Pulvers vor. Die Menge an angewendetem Trägermaterial kann stark variieren, beispielsweise von 100 000 bis 1 Gramm pro Gramm an in der Übergangsmetallverbindung vorliegendem Metall.

[0029] Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Homopolymer von Ethylen bereit, das:

eine Dichte [annealed density]  $D$ /gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $D > 1104,5 M_w^{-0,0116}$ ; und

eine Schlagfestigkeit nach Charpy  $I$ /High-Load-Schmelzindex  $H$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $I > 35, OH^{-0,4}$ , aufweist,

durch ein Verfahren, umfassend In-Kontaktbringen des Ethylens unter Polymerisationsbedingungen mit einem Polymerisationskatalysator, umfassend (1) eine Verbindung der Formel B, wie vorstehend definiert, und gegebenenfalls (2) eine aktivierende Menge einer Aktivatorverbindung, umfassend eine Lewis-Säure, die den Katalysator für die Olefinpolymerisation aktivieren kann.

[0030] Die Erfindung umfasst auch ein Homopolymer von Ethylen mit einer Dichte [annealed density]  $D$  / Molekulargewicht  $M$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $D > 1104,5 M^{-0,0116}$  und einer Schlagfestigkeit nach Charpy  $I$ /High-Load-Schmelz-Index  $H$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $I > 35, OH^{-0,4}$ , wobei das Polymer durch das vorstehend genannte Verfahren erhältlich ist.

[0031] Ein weiterer Aspekt der Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer Folie eines Polymers von Ethylen bereit, wobei das Verfahren das Bilden eines Polymers von Ethylen umfasst, welches aufweist:

eine Dichte [annealed density]  $D$  / gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $D > 1104,5 M_w^{-0,0116}$ ; und

eine Schlagfestigkeit nach Charpy  $I$  / High-Load-Schmelzindex  $H$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $I > 35, OH^{-0,4}$ ,

durch ein Verfahren, umfassend In-Kontaktbringen des Ethylens unter Polymerisationsbedingungen mit einem Polymerisationskatalysator, umfassend (1) eine Verbindung der Formel B, wie vorstehend definiert, und gegebenenfalls (2) eine aktivierende Menge einer Aktivatorverbindung, umfassend eine Lewis-Säure, die den Katalysator für die Olefinpolymerisation aktivieren kann, und dann Blasen des erhaltenen Polymers zu einer Folie.

[0032] In einem bevorzugten Verfahren umfasst die Folie ein Ethylen-Homopolymer.

[0033] Die Verbindung (1) und gegebenenfalls Aktivator (2) können mit dem zu polymerisierenden Olefin in Form eines Einzelkatalysatorsystems in Kontakt gebracht werden oder sie können dem Reaktor getrennt zugesetzt werden.

[0034] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendenden Polymerisationsbedingungen können beispielsweise Lösungsphase, Aufschlämmungsphase oder Gasphase sein. Falls erwünscht, kann der Katalysator zum Polymerisieren des Olefins unter Hochdruck/Hochtemperatur-Verfahrensbedingungen verwendet werden, worin das Polymermaterial als eine Schmelze in überkritischem Ethylen gebildet wird. Vorzugsweise wird die Polymerisation unter Gasphasen-Wirbelschicht-Bedingungen durchgeführt. Geeignete Monomere zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten, Hexen, Methacrylsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylnitril, Vinylacetat und Styrol. Bevorzugte Monomere für die Homopolymerisationsverfahren sind Ethylen und Propylen.

[0035] Aufschlämmungsphasen-Polymerisationsbedingungen oder Gasphasen-Polymerisationsbedingungen sind für die Herstellung von Polyethylen mit hochdichten Qualitäten besonders anwendbar. Bei diesen Verfahren können die Polymerisationsbedingungen chargenweise, kontinuierlich oder halbkontinuierlich sein. In dem Aufschlämmungsphasenverfahren und dem Gasphasenverfahren wird der Katalysator im Allgemeinen zu der Polymerisationszone in Form eines teilchenförmigen Feststoffs gespeist. Im Fall der Verbindung (1) kann dieser Feststoff ein unverdünntes, festes Katalysatorsystem sein, das aus einem Stickstoff-enthaltenden Komplex und einem Aktivator gebildet wird, oder kann der feste Komplex allein sein. In der letzteren Situation kann der Aktivator der Polymerisationszone, beispielsweise als eine Lösung, getrennt von oder zusammen mit dem festen Komplex, zugesetzt werden. Vorzugsweise wird das Katalysatorsystem oder die Übergangsmetallkomplexkomponente des in der Aufschlämmungspolymerisation und der Gasphasenpolymerisation angewendeten

Katalysatorsystems auf einem Trägermaterial getragen. Besonders bevorzugt wird das Katalysatorsystem vor seiner Einführung in die Polymerisationszone auf einem Trägermaterial getragen. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Talkum, Kieselgur oder Magnesiumoxid. Die Imprägnierung des Trägermaterials kann durch herkömmliche Techniken, beispielsweise durch Bilden einer Lösung oder Suspension der Katalysatorkomponenten in einem geeigneten Verdünnungs- oder Lösungsmittel und Aufschlämmen des Trägermaterials damit, ausgeführt werden. Das mit Katalysator so imprägnierte Trägermaterial kann dann von dem Verdünnungsmittel, beispielsweise durch Filtration oder Verdampfungs-techniken, getrennt werden.

[0036] In dem Aufschlämmungsphasen-Polymerisationsverfahren werden die festen Katalysatorteilchen oder der getragene Katalysator einer Polymerisationszone, entweder als ein Trockenpulver oder als eine Aufschlämmung, dem Polymerisationsverdünnungsmittel zugeführt. Vorzugsweise werden die Teilchen der Polymerisationszone als eine Suspension in dem Polymerisationsverdünnungsmittel zugeführt. Die Polymerisationszone kann beispielsweise ein Autoklav oder ein ähnliches Reaktionsgefäß oder ein kontinuierlicher Schleifenreaktor, beispielsweise des Typs, der bei der Herstellung von Polyethylen durch das Phillips-Verfahren gut bekannt ist, sein. Wenn das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren unter Aufschlämmungsbedingungen ausgeführt wird, wird die Polymerisation vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb 0°C, besonders bevorzugt oberhalb 15°C, ausgeführt. Die Polymerisationstemperatur wird vorzugsweise unter der Temperatur gehalten, bei der das Polymer in Gegenwart des Polymerisationsverdünnungsmittels zu erweichen oder zu sintern beginnt. Wenn die Temperatur oberhalb der letzteren Temperatur gehen lassen wird, kann Verstopfen des Reaktors auftreten. Die Einstellung der Polymerisation innerhalb dieser definierten Temperaturbereiche kann ein anwendbares Mittel zum Steuern des mittleren Molekulargewichts des hergestellten Polymers bereitstellen. Ein weiteres anwendbares Mittel zum Steuern des Molekulargewichts ist, die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoffgas durchzuführen, welches als ein Kettenübertragungsmittel wirkt. Im Allgemeinen gilt, je höher die Konzentration an angewendetem Wasserstoff, umso niedriger ist das mittlere Molekulargewicht des hergestellten Polymers.

[0037] Die Verwendung von Wasserstoffgas als ein Mittel zum Steuern des mittleren Molekulargewichts des Polymers oder Copolymers gilt im Allgemeinen für das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren. Beispielsweise kann Wasserstoff verwendet werden, um das mittlere Molekulargewicht von unter Verwendung der Gasphase-, Aufschlämmungsphase- oder Lösungsphase-Polymerisationsbedingungen hergestellten Polymere oder Copolymere zu vermindern. Die Menge an anzuwendendem Wasserstoffgas, um das gewünschte mittlere Molekulargewicht zu ergeben, kann durch einfache „Versuch- und Fehler“-Polymerisationstests bestimmt werden.

[0038] Das bevorzugte erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren stellt Polymere mit bemerkenswert hoher Produktivität (bezogen auf die Menge an pro Einheitsgewicht Stickstoffenthaltendem Übergangsmetallkomplex, angewendet im Katalysatorsystem, hergestelltem Polymer) bereit. Dies bedeutet, dass unter Anwenden des erfindungsgemäßen Verfahrens in kommerziellen Verfahren relativ sehr geringe Mengen Katalysator verbraucht werden. Es bedeutet auch, dass, wenn das erfindungsgemäße Verfahren unter Polymergewinnungsbedingungen durchgeführt wird, die keinen Katalysatorabtrennschritt anwenden, wodurch somit der Katalysator oder Rückstände davon in dem Polymer verbleiben (z. B. was in den meisten kommerziellen Aufschlämmungs- und Gasphasenpolymerisationsverfahren auftritt), die Katalysatormenge in dem hergestellten Polymer sehr klein sein wird. Mit bevorzugtem, in der vorliegenden Erfindung angewendetem Übergangsmetallkatalysator ausgeführte Versuche zeigen, dass beispielsweise Polymerisation von Ethylen unter Aufschlämmungspolymerisationsbedingungen ein teilchenförmiges Polyethylenprodukt bereitstellen kann, das Katalysator, durch das hergestellte Polyethylen so verdünnt enthält, dass die Konzentration an Übergangsmetall hierin auf beispielsweise 1 ppm oder weniger fällt, wobei „ppm“ als Teile auf das Gewicht von Übergangsmetall pro Millionen Teile auf das Gewicht Polymer definiert ist. Somit hat eine erfindungsgemäß bevorzugte Polyethylen-Homopolymer- oder Polyethylenfolie einen Übergangsmetallgehalt von beispielsweise im Bereich von 1–0,0001 ppm, vorzugsweise 1–0,001 ppm.

[0039] Die Verfahren zum Arbeiten in Gasphasenpolymerisationsverfahren sind auf dem Fachgebiet gut bekannt. Solche Verfahren beinhalten im Allgemeinen Bewegungen (z. B. durch Rühren, Vibrieren oder Fluidisieren) eines Katalysatorbetts oder eines Zielpolymerbetts (d. h. Polymer mit den gleichen oder ähnlichen physikalischen Eigenschaften zu jenem, das in dem Polymerisationsverfahren herzustellen gewünscht ist), enthaltend einen Katalysator, und Zuführen dazu eines Monomerstroms mindestens teilweise in die Gasphase unter derartigen Bedingungen, dass mindestens ein Teil des Monomers in Kontakt mit dem Katalysator in dem Bett polymerisiert. Das Bett wird im Allgemeinen durch die Zugabe von kaltem Gas (z. B. zurückgeführtem gasförmigem Monomer) und/oder flüchtiger Flüssigkeit (z. B. ein flüchtiger inerter Kohlenwasserstoff oder gasförmiges Monomer, das zur Bildung einer Flüssigkeit kondensiert wurde) gekühlt. Das in den Gasphasenverfahren hergestellte und daraus isolierte Polymer bildet direkt einen Feststoff in der Polymerisationszone und ist frei von oder im Wesentlichen frei von Flüssigkeit. Wie dem Fachmann gut bekannt, ist, falls überhaupt Flüssigkeit erlaubt wird, in die Polymerisationszone eines Gasphasenpolymerisationsverfahrens einzudringen, die Menge

an Flüssigkeit, in Beziehung zu der Menge an in der Polymerisationszone vorliegendem Polymer, klein. Dies ist im Gegensatz zu „Lösungsphase“-verfahren, worin das Polymer in einem Lösungsmittel gelöst gebildet wird, und „Aufschlammphase“-verfahren, worin das Polymer eine Suspension in einem flüssigen Verdünnungsmittel bildet.

[0040] Das Gasphasenverfahren kann unter Chargen-, Halbchargen- oder sogenannten „kontinuierlichen“ Bedingungen ausgeführt werden. Es ist bevorzugt, unter solchen Bedingungen zu arbeiten, dass Monomer kontinuierlich zu einer gerührten Polymerisationszone, die Polymerisationskatalysator, Auffüllmonomer, das zum Ersetzen von polymerisiertem Monomer bereitgestellt wird, enthält, zurückgeführt wird und kontinuierliches oder unterbrechendes Abziehen von hergestelltem Polymer aus der Polymerisationszone mit einer Geschwindigkeit, die mit der Bildungsgeschwindigkeit des Polymers vergleichbar ist, wobei frischer Katalysator zu der Polymerisationszone gegeben wird, um den aus der Polymerisationszone mit dem hergestellten Polymer abgezogenen Katalysator zu ersetzen.

[0041] In der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gasphasenpolymerisationsverfahrens sind die Gasphasenpolymerisationsbedingungen vorzugsweise Gasphasen-Wirbelschicht-Polymerisationsbedingungen.

[0042] Verfahren zum Arbeiten in Gasphasen-Wirbelschicht-Verfahren zur Herstellung von Polyethylen- und Ethylen-Copolymeren sind auf dem Fachgebiet gut bekannt. Das Verfahren kann beispielsweise in einem vertikalen, zylindrischen Reaktor, ausgestattet mit einer perforierten Verteilungsplatte, um das Bett zu tragen und den hereinkommenden fluidisierten Gasstrom durch das Bett zu verteilen, betrieben werden. Das Fluidisierungsgas, das durch das Bett zirkuliert, dient dazu, um die Polymerisationswärme aus dem Bett abzuführen und Monomer für die Polymerisation in dem Bett zuzuführen. Somit umfasst das Fluidisierungsgas im Allgemeinen das/die Monomer(e) normalerweise zusammen mit etwas Inertgas (z. B. Stickstoff) und gegebenenfalls mit Wasserstoff als Molekulargewichtsmodifizierungsmittel. Das aus dem oberen Ende des Bettes auftauchende heiße fluidisierende Gas wird gegebenenfalls durch eine Geschwindigkeitsverminderungszone (diese kann ein zylindrischer Teil des Reaktors mit einem breiteren Durchmesser sein) und, falls erwünscht, einen Zyklon oder Filter, um nicht die feinen festen Teilchen aus dem Gasstrom mitzureißen, geleitet. Das heiße Gas wird dann einem Wärmetauscher zum Entfernen von mindestens einem Teil der Polymerisationswärme zugeleitet. Katalysator wird vorzugsweise kontinuierlich oder in regelmäßigen Intervallen zu dem Bett gespeist. Am Beginn des Verfahrens umfasst das Bett fluidisierbares Polymer, welches vorzugsweise ähnlich dem Zielpolymer ist. Polymer wird kontinuierlich innerhalb des Bettes durch die Polymerisation von dem/den Monomer(en) erzeugt. Vorzugsweise werden Mittel zur Entnahme von Polymer aus dem Bett, kontinuierlich oder in regelmäßigen Intervallen, zum Beibehalten der Wirbelschicht in der gewünschten Höhe, bereitgestellt. Das Verfahren wird im Allgemeinen bei relativ niedrigem Druck, beispielsweise 10 bis 50 bar, und bei Temperaturen von beispielsweise zwischen 50 und 120°C ausgeführt. Die Betttemperatur wird unterhalb der Sintertemperatur des fluidisierten Polymers gehalten, um die Agglomerationsprobleme zu vermeiden.

[0043] In dem Gasphasen-Wirbelschicht-Verfahren zur Polymerisation von Olefinen wird die durch exotherme Polymerisationsreaktion entwickelte Wärme normalerweise aus der Polymerisationszone (d. h. der Wirbelschicht) mit Hilfe des fluidisierenden Gasstroms, wie vorstehend beschrieben, entfernt. Das aus dem oberen Ende des Bettes auftauchende, heiße Reaktorgas wird durch einen oder mehrere Wärmetauscher geführt, worin das Gas gekühlt wird. Das gekühlte Reaktorgas wird dann, zusammen mit beliebigem Auffüllgas, zu dem Boden des Bettes zurückgeführt. In dem erfindungsgemäßen Gasphasen-Wirbelschicht-Polymerisationsverfahren ist es erwünscht, zusätzlich Kühlen des Bettes (und dadurch die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens zu verbessern) durch Zuführen einer flüchtigen Flüssigkeit zu dem Bett unter derartigen Bedingungen, dass die Flüssigkeit in dem Bett verdampft, unter dabei Absorbieren von weiterer Polymerisationswärme aus dem Bett durch „latenten Wärmeverdampfungs“-effekt, bereitzustellen. Wenn das heiße Kreislaufgas aus dem Bett den Wärmetauscher betritt, kann die flüchtige Flüssigkeit auskondensieren. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die flüchtige Flüssigkeit von dem Kreislaufgas getrennt und getrennt in das Bett erneut eingeführt. Somit kann beispielsweise die flüchtige Flüssigkeit abgetrennt und in das Bett gesprüht werden. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die flüchtige Flüssigkeit zu dem Bett mit dem Kreislaufgas zurückgeführt. Somit kann die flüchtige Flüssigkeit aus dem fluidisierenden Gasstrom, der aus dem Reaktor auftaucht, kondensiert werden und kann zu dem Bett mit dem Kreislaufgas zurückgeführt werden oder kann von dem Kreislaufgas getrennt werden und in das Bett zurückgesprüht werden.

[0044] Das Verfahren des Kondensierens von Flüssigkeit in dem Kreislaufgasstrom und Zurückführen des Gemisches von Gas und mitgezogener Flüssigkeit zu dem Bett wird in EP-A-0089691 und EP-A-0241947 beschrieben. Es ist bevorzugt, die kondensierte Flüssigkeit in das Bett, getrennt von dem Kreislaufgas, unter Verwendung des Verfahrens, beschrieben in unserer US 5541270, deren Lehren hierin in diese Beschreibung einbezogen sind, wieder einzuführen.

[0045] Beim erfindungsgemäßen Anwenden der Katalysatoren unter Gasphasenpolymerisationsbedingungen kann der Katalysator oder eine oder mehrere Komponenten, die unter Bildung des Katalysators angewendet werden, beispielsweise in die Polymerisationsreaktionszone in flüssiger Form, beispielsweise als eine Lö-



sung eines inerten flüssigen Verdünnungsmittels, eingeführt werden. Somit können die Übergangsmetallkomponente oder die Aktivator Komponente oder beide von diesen Komponenten in einem flüssigen Verdünnungsmittel gelöst oder aufgeschlämmt werden und der Polymerisationszone zugeführt werden. Unter diesen Umständen ist es bevorzugt, die die Komponente(n) enthaltende Flüssigkeit als feine Tröpfchen in die Polymerisationszone zu sprühen. Der Tröpfchendurchmesser ist vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 1 bis 1000 Mikrometern. EP-A-0593083, deren Lehren hierdurch in diese Beschreibung einbezogen sind, offenbart ein Verfahren zum Einführen eines Polymerisationskatalysators in eine Gasphasenpolymerisation. Die in EP-A-0593083 offenbarten Verfahren können geeigneterweise, falls erwünscht, in dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren angewendet werden.

[0046] Bei der Verwendung werden die erfindungsgemäßen Polymere üblicherweise zu Pellets compoundingiert. Zusätzlich oder alternativ können Additive in die Polymere eingearbeitet werden, wie Antioxidantien oder Neutralisationsmittel. Zusätzlich zum Blasen in Folien sind die Polymere besonders geeignet zum Herstellen einer Vielzahl von geformten oder extrudierten Gegenständen. Somit schließt die Erfindung auch innerhalb ihres Umfangs ein wie vorstehend definiertes Polymer in Form von Pellets oder einer Folie oder eines geformten oder extrudierten Gegenstands ein. Solche Gegenstände schließen Rohre und Behälter, wie Flaschen oder Trommeln, ein.

## BEISPIELE

[0047] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele mit Bezug auf die beigefügten Graphiken erläutert.

[0048] **Fig. 1** zeigt die Beziehung zwischen Dichte [annealed density] und gewichtsmittlerem Molekulargewicht für sowohl erfindungsgemäße Polymere als auch einige kommerzielle Polymere und zeigt auch die durch die vorliegende Erfindung definierte Linie; Polymere innerhalb der Erfindung sind rechts von dieser Linie (sowie oberhalb der Linie in **Fig. 2**).

[0049] **Fig. 2** zeigt die Beziehung zwischen Schlagfestigkeit nach Charpy und HLMI für sowohl die erfindungsgemäßen Polymere als auch einige kommerzielle Polymere und zeigt auch die durch die vorliegende Erfindung definierte Linie; wobei Polymere innerhalb der Erfindung oberhalb dieser Linie sind (sowie auf der rechten Seite der Linie in **Fig. 1**).

[0050] **Fig. 3** zeigt die Beziehung zwischen Matrizenquellen und HLMI für sowohl die erfindungsgemäßen Polymere als auch einigen kommerziellen Polymeren und zeigt auch die durch die bevorzugten erfindungsgemäßen Polymere definierte Linie; solche bevorzugten Polymere sind unterhalb dieser Linie (sowie auf der rechten Seite der Linie in **Fig. 1** und oberhalb der Linie in **Fig. 2**).

[0051] **Fig. 4** zeigt die Beziehung zwischen der halben Breite der Molekulargewichtsverteilung und der Polydispersität Mw/Mn, wobei die Letztere 16 oder darunter ist. Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere haben eine Halbwertsbreite von mindestens 1,6.

[0052] In den nachstehenden Beispielen entspricht Beispiel 1 Beispiel 9, Beispiel 2 Beispiel 27 und Beispiel 6 Beispiel 27.2 in GB 9805336.6 (12.03.98); Beispiele 3 und 7 entsprechen Beispiel 33 in GB 9806661.6 (27.03.98) und Beispiel 4 Beispiel 37.1 in GB 9809598.7 (07.05.98).

### Beispiel 1

#### 1.1 Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)

[0053] Zu einer Lösung von 2,6-Diacetylpyridin (0,54 g; 3,31 mMol) in absolutem Ethanol (20 ml) wurde 2,4,6-Trimethylanilin (1,239 g; 2,5 Äquiv.) gegeben. Nach der Zugabe von 2 Tropfen Essigsäure (Eisessig) wurde die Lösung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Kühlen auf Raumtemperatur kristallisierte das Produkt aus Ethanol. Das Produkt wurde filtriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und in einem Vakuumofen (50°C) über Nacht getrocknet. Die Ausbeute war 60% der Theorie. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,50, 7,95, 6,94 (m, 7H, ArH, PyrH), 2,33 (s, 6H, N=CCH<sub>3</sub>), 2,28 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 2,05 (s, 12H, CCH<sub>3</sub>).  
Massenspektrum: m/z 397 [M]<sup>+</sup>.

#### 1.2 Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil) FeCl<sub>2</sub>

[0054] FeCl<sub>2</sub> (0,15 g; 1,18 mMol) wurde in heißem n-Butanol (20 ml) bei 80°C gelöst. Eine Suspension von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil) (0,5 g; 1,18 mMol) in n-Butanol wurde tropfenweise bei 80°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch schlug nach Blau um. Nach Rühren bei 80°C für 15 Minuten wurde die Reaktion auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das Reaktionsvolumen wurde auf einige ml vermindert und Diethylether wurde zum Ausfällen des Produkts als ein blaues Pulver zugegeben, welches anschließend dreimal mit 10 ml Diethylether gewaschen wurde. Die Ausbeute war 64% der Theorie.

Massenspektrum: m/z 523 [M]<sup>+</sup>, 488 [M-Cl]<sup>+</sup>, 453 [M-Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### 1.3 Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

[0055] Alle Vorgänge wurden unter Stickstoff durchgeführt, sofern nicht anders ausgewiesen. Kieselgel (256,62 g Qualität ES70X, bezogen von Crosfield), calciniert bei 200°C unter Stickstoffstrom, wurde in einem 2-Liter-Rundkolben angeordnet. Toluol (900 ml) wurde zu dem durch Methylaluminoxan (441 ml, 1,5 M in Toluol, bezogen von Witco) gefolgt Siliziumdioxid gegeben. Das MAO wurde mit dem Siliziumdioxid bei Raumtemperatur 10 Minuten reagieren lassen, wobei die Temperatur auf 80°C erhöht wurde und die Aufschlämmung gelegentlich durch Handschütteln des Kolbens vermischt wurde. Die Temperatur wurde zwischen 80–100°C für einen Zeitraum von 2 Stunden gehalten.

[0056] 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid (3,48 g) wurde in Toluol (50 ml) aufgeschlämmt und zu MAO/Siliziumdioxid-Aufschlämmung bei 80°C gegeben. Eine weitere aliquote Toluolmenge (20 ml) wurde verwendet, um zu sichern, dass der gesamte Fe-Komplex zu dem MAO/Siliziumdioxid überführt wurde. Das Fe/MAO/Siliziumdioxid wurde dann auf 80°C unter gelegentlichem Schütteln für 1,5 Stunden erhitzt und der Feststoff absetzen lassen. Die klare Überstandslösung wurde von dem Kolben dekantiert und der Katalysator unter Vakuum bei 80°C für 30 Minuten teilweise getrocknet und dann bei Raumtemperatur 16 Stunden belassen. Trocknen des Katalysators wurde dann bei 80°C unter Vakuum für weitere 5 Stunden fortgesetzt, bis sich ein trockenes, frei fließendes Pulver ergab und kein weiteres Lösungsmittel, das aus dem Träger kommt, nachgewiesen werden konnte.

### 1.4 – 1.11: Pilotmaßstab-Polymerisationen (Aufschlämmung)

[0057] Ein kontinuierlicher 93-Liter-Phillips-Polymerisations-Schleifenreaktor wurde für die Polymerisationen verwendet. Ethylen, Isobutanverdünnungsmittel, Wasserstoff und der Katalysator, vorstehend in Beispiel 1.3 hergestellt, wurden zum Halten der Reaktionsbedingungen, wie nachstehend in Tabelle 1 im Einzelnen angegeben, in den Reaktor dosiert. Der Reaktor wurde bei einem Polyethylenumsatz von ungefähr 7,5 kg/Stunde arbeiten lassen. Das Polymermolekulargewicht wurde durch Variation der Wasserstoffzugabegeschwindigkeit gesteuert.

Tabelle 1 – Pilotmaßstabsbedingungen

Reaktionsbedingungen	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11
Temperatur (°C)	80	80	80	80	80	80	80	80
Katalysatorproduktivität (g/g)	4495	4841	5089	3763	4750	5555	5880	6250
Feststoffe (Gewichts%)	24	24	25	24	25	21,5	25,8	24,0
Ethylen (Volumen%)	16	13,5	15	8,5	11,4	16	13,2	13
Isobutan (Liter/Stunde)	22,9	22,6	23,0	24,4	24,0	23,6	22,6	22,5
H <sub>2</sub> (ml/min, 600 psig)	30-35	50	100	100	90	60	85	140
Aufenthaltszeit (Stunde)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,6	1,5
<b>Produkt:</b>								
HLMI (21,6 kg:g/10 min)	2,0	3,0	16,3	35,9	6,6	3,3	7,7	28,7
MI (21,6 kg:g/10 min)	-	0,04	0,23	0,52	-	-	0,1	0,45
Dichte [annealed density] (kg/m <sup>3</sup> )	956,4	958,3	962,1	963,7	958,5	960,1	959,8	963,3

[0058] Anzumerken ist, dass Dichten von Beispielen 1.6 bis 1.8 von compoundiertem Produkt sind.

[0059] Proben der Produkte von Beispielen 1.4 bis 1.7 wurden zu Pellets vor der Bewertung ihrer physikalischen Eigenschaften compoundiert. Ein Doppelschneckenextruder ZSK53 wurde bei 200°C und einer Ausstoßrate von 100 kg/Stunde angewendet. Während der Pelletierung wurde ein Antioxidanz zugegeben, um 400 ppm Irganox 1076 und 1600 ppm Irgafos 168 in compoundiertem Pellet zu ergeben. Das Produkt von Beispiel 1.8 wurde auch compoundiert: Das aus dem Polymerisationsreaktor extrahierte Pulver wurde mit 1000 ppm Verfahrens-Antioxidanz Irgafos PEPQ, 1000 ppm eines Langzeit-Antioxidanz-Irganox 1010 und 1000 ppm ei-

nes Neutralisationsmittels (Calciumstearat) stabilisiert. Das Pulvergemisch und die Additive wurden in einem Doppelschneckenextruder Typ Werner 53, ausgestattet mit zwei 53 mm Durchmesser-Schnecken mit einem Längen/Durchmesser-Verhältnis von 48, compoundingiert. Das Temperaturprofil entlang der Schnecke war zwischen 220°C und 240°C.

#### Beispiel 2

Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

[0060] 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Siliziumdioxid (1,38 g ES70, bezogen von Crosfield), welches unter Stickstoffstrom auf 700°C erhitzt wurde, wurde in ein Schlenk-Rohr gegeben und Toluol (10 ml) wurde zugegeben.

[0061] Zu der Lösung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> (0,041 g) in Toluol (10 ml) wurde Methylaluminoxan (13,2 ml, 1,78 M in Toluol, bezogen von Witco) zugegeben. Dieses Gemisch wurde 30 Minuten auf 40°C erhitzt, um so viel wie möglich des Eisenkomplexes aufzulösen. Die Lösung wurde dann zu dem Siliziumdioxid/Toluol überführt. Das Siliziumdioxid/MAO/Toluol-Gemisch wurde unter regelmäßigem Rühren 30 Minuten bei 40°C gehalten, bevor das Toluol bei 40°C unter Vakuum entfernt wurde, unter Gewinnung eines freifließenden Pulvers. Analyse des Feststoffs ergab 16,9% Gewicht/Gewicht Al und 0,144 Gewicht/Gewicht Fe.

#### Beispiel 3

Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

[0062] Alle nachstehenden Vorgänge wurden unter einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt, sofern nicht anders ausgewiesen. Siliziumdioxid (Crosfield-Qualität ES70X) wurde unter Stickstoffstrom 16 Stunden auf 250°C erhitzt. Eine Probe von diesem Siliziumdioxid (2,5 g) wurde in ein Schlenk-Rohr gegeben und es mussten 12,1 ml 1,78M Methylaluminoxan, MAO (bezogen von Witco), dazugegeben werden, um eine Aufschlammung zu bilden. Die Aufschlammung wurde 4 Stunden auf 50°C erhitzt, bevor sie 10 Tage bei Raumtemperatur belassen wurde. Die Überstandsflüssigkeit von dem vorstehenden Siliziumdioxid wurde entfernt und das Siliziumdioxid/MAO dreimal mit Toluol (3 × 10 ml) bei Raumtemperatur gewaschen, unter jeweils Entfernen der Überstandslösung. 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid (0,101 g) (hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben) wurde in Toluol (20 ml) bei Raumtemperatur aufgeschlammmt und zu dem Siliziumdioxid/MAO gegeben. Das Gemisch wurde gelegentlich über einen Zeitraum von 1 Stunde geschüttelt. Die Überstandslösung wurde entfernt und der Siliziumdioxid/MAO/Fe-Komplex mit Toluol gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der Feststoff wurde unter Vakuum bei 50°C getrocknet.

#### Beispiel 4

Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

[0063] Methylaluminoxan (24 ml 1,78M in Toluol, bezogen von Witco) wurde zu Siliziumdioxid (5 g Qualität ES70X, bezogen von Crosfield) gegeben, das unter Stickstoffstrom auf 250°C erhitzt wurde. Das Siliziumdioxid/MAO wurde 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor es mit Toluol (5 × 10 ml aliquote Mengen) gewaschen wurde. 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid (73 mg) wurde in Toluol aufgeschlammmt und zu dem Siliziumdioxid/MAO/Toluol überführt und 2 Stunden unter gelegentlichem Mischen reagieren lassen. Der Siliziumdioxid/MAO/Fe-Komplex wurde dann mit Toluol (3 × 10 ml aliquote Mengen) bei Raumtemperatur gewaschen und mit Hexan (2 × 10 ml aliquote Mengen) bei Raumtemperatur, um das Toluol zu entfernen, vor dem schließlichen Waschen mit Hexan bei 80°C (3 × 10 ml aliquote Mengen). Der hergestellte getragene Katalysatorfeststoff wurde bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet.

#### Beispiel 5

Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

[0064] 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid (34 mg, 0,065 mMol) wurde in trockenem Toluol (5 ml) aufgeschlammmt und dazu wurde eine Toluollösung von MAO (4,3 ml 1,5 M, 6,45 mMol) gegeben. Die dunkelblaue Lösung änderte sich sofort auf orange/braun wie sich der Fe-Komplex aufgelöst hatte. Die Lösung wurde auf 50°C erwärmt, um zu sichern, dass sich der gesamte Komplex aufgelöst hatte und wurde dann zu ES70X Siliziumdioxid (2,5 g) gegeben, welches vorher im Stickstoffstrom bei 200°C calciniert wurde.

Die erhaltene orange Aufschlammung wurde sorgfältig geschüttelt und in einem Wasserbad auf 50°C für 1 Stunde unter gelegentlichem Schütteln gegeben. Beim Stehen setzte sich das orange gefärbte Siliziumdioxid auf dem Boden ab, unter Hinterlassen eines farblosen Überstands. Das Lösungsmittel wurde anschließend an einer Vakuumleitung bei Raumtemperatur entfernt, bis die Fluidisierung beendet ist, unter Hinterlassen eines freifließenden, schwach orangefarbenen Pulvers. Berechnete Zusammensetzung 6,0% Al, 0,12% Fe

#### Labormaßstabpolymerisationen

##### Beispiel 6 – Gasphase

[0065] Die in diesem Beispiel verwendeten Reagenzien waren: Wasserstoff Qualität 6.0 (bezogen von Air Products); Ethylen Qualität 3.5 (bezogen von Air Products); Hexen (bezogen von Aldrich), destilliert über Natrium/Stickstoff: getrocknetes Pentan (bezogen von Aldrich); Methylaluminium (2M in Hexanen, bezogen von Aldrich); und Triisobutylaluminium (1M in Hexanen, bezogen von Aldrich).

[0066] Ein 3-Liter-Reaktor wurde unter Stickstoffstrom für mindestens 1 Stunde bei 77–85°C ausgeheizt, bevor gepulvertes Natriumchlorid (300 g, vorgetrocknet unter Vakuum, 160°C, > 4 Stunden) zugegeben wurde. Das Natriumchlorid wurde als ein fluidisierbares/rührbares Anfahr-Chargenpulver für die Gasphasenpolymerisation verwendet. Trimethylaluminium (3 ml, 2M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben und wurde in eine Stickstoffbox gestellt. Das Alkylaluminium wurde zum Einfangen von Reaktorgiften zwischen ½–1 Stunde vor dem Ablassen unter Verwendung von 4 × 4 bar Stickstoff gespült. Die für die Polymerisation zu verwendende Gasphasenzusammensetzung wurde in den Reaktor eingeführt und vor der Einspritzung der Katalysatorzusammensetzung auf 77°C vorerhitzt. Der in vorstehendem Beispiel 2 hergestellte Katalysator (0,18–0,22 g) wurde unter Stickstoff eingespritzt und die Temperatur wurde dann auf 80°C eingestellt. Das Verhältnis von Hexen und/oder Wasserstoff zu Ethylen während der Polymerisation wurde durch Verfolgen der Gasphasenzusammensetzung durch Massenspektrometer und erforderlichenfalls Einstellen des Ausgleichs konstant gehalten. Die Polymerisationstests wurden zwischen 1 und 2 Stunden fortsetzen lassen, bevor sie durch Spülen der Reaktanten aus dem Reaktor mit Stickstoff und Vermindern der Temperatur auf < 30°C beendet wurden. Das hergestellte Polymer wurde mit Wasser gewaschen, um das Natriumchlorid zu entfernen, dann mit Methanol (50 ml HCl/2,5 l Methanol) angesäuert und schließlich mit Wasser/Ethanol (4 : 1 Volumen/Volumen) gewaschen. Das Polymer wurde unter Vakuum bei 40°C 16 Stunden getrocknet. Die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 80°C und bei einem Ethylenruck von 8 bar ausgeführt.

##### Beispiel 7 – Gasphase

[0067] Ein 3-Liter-Reaktor wurde unter Stickstoffstrom für mindestens 1 Stunde bei 77°C ausgesintert, bevor Natriumchlorid (300 g, < 1 mm Durchmesser Teilchen, vorgetrocknet unter Vakuum, 160°C, > 4 Stunden) zugegeben wurde. Das Natriumchlorid wurde nur als ein Standard-„Chargenpulver“ für den Gasphasenpolymerisationsreaktor angewendet. Trimethylaluminium (3 ml, 2M in Hexanen, bezogen von Aldrich) wurde zu dem Reaktor gegeben, der dann verschlossen wurde. Das Alkylaluminium wurde Reaktorgifte für ½ Stunde einfangen lassen, bevor es durch aufeinanderfolgendes Unter-Druck-Setzen und Spülen des Reaktors mit 4 bar Stickstoff abgelassen wurde. Ethylen (Qualität 3.5, bezogen von Air Products) wurde zu dem Reaktor gegeben, um einen Druck von 8 bar bei 77°C vor der Katalysatoreinspritzung zu ergeben. Der getragene Katalysator (0,215 g), hergestellt wie vorstehend in Beispiel 3 beschrieben, wurde unter Stickstoff in den Reaktor eingespritzt und die Temperatur dann auf 80°C eingestellt. Die Polymerisation wurde 5 Stunden fortsetzen lassen, bevor sie durch Spülen des Ethylens aus dem Reaktor, unter Verwendung von Stickstoff und Vermindern der Temperatur auf unter 30°C, beendet wurde. Das Polymer wurde mit Wasser, um das Natriumchlorid zu entfernen, dann mit Methanol (50 ml HCl/2,5 Liter Methanol) angesäuert und schließlich mit Wasser/Ethanol (4 : 1 Volumen/Volumen) gewaschen. Das Polymer wurde unter Vakuum bei 40°C 16 Stunden getrocknet. 161 g getrocknetes Polymer wurden hergestellt.

##### Beispiel 8 – Aufschlammung

[0068] Ein mit einem Rührer ausgestatteter und zur Temperatursteuerung ummantelter 2,3-Liter-Reaktor wurde unter trockenem Stickstoff 1 Stunde auf 110°C erhitzt. Er wurde dann auf 85°C gekühlt und eine Triisobutylaluminiumlösung in trockenem Hexan unter Stickstoff eingespritzt. Der Reaktor wurde dann mit 1 Liter trockenem Isobutan beschickt. Der gerührte Reaktorinhalt wurde auf 600 psig durch Zugabe von trockenem Ethylen unter Druck gesetzt, wobei die Temperatur bei 85°C gehalten wurde.

[0069] Der Katalysator (Beispiel 4 für 8.1 – 8.4, Beispiel 5 für 8.5) wurde unter Stickstoff in den Reaktor gespritzt und die Injektionsleitung mit ungefähr 50 ml Isobutan gespült. Die Reaktion wurde dann bei 600 psig durch kontinuierliche Ethylenzugabe gesteuert und der Umsatz aus dem Ethylenverbrauch verfolgt. Die Poly-

merisation wurde für die in der nachstehenden Tabelle ausgewiesene Zeit durchgeführt, wobei die Ethylenzugabe an dem Punkt gestoppt wurde und der Reaktor vor der Polymergewinnung und Stabilisierung auf Atmosphärendruck entlastet wurde. Das Polymer wurde durch Zugabe einer verdünnten Acetonlösung von Irganox 1076 stabilisiert, unter Gewinnung von 0,15% Additiv im Polymer. Reaktionsbedingungen, Ausbeute und Aktivität werden nachstehend in der Tabelle angegeben.

Tabelle 2 – Labormaßstabs-Reaktionsbedingungen

Beispiel	Katalysator Gewicht g	Cokatalysator (1M) /ml	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute g	Produktivität g/g	Aktivität g/g/h
6	0,211	TMA/6	80	60	38	180	180
7	0,215	kein	80	300	161	748	150
8.1	0,11	TIBA /6	80	37	535	4865	7885
8.2	0,10	TIBA /3	80	35	530	5300	9085
8.3	0,103	TIBA /3	90	60	505	4900	4900
8.4	0,108	TIBA /3	100	60	180	1670	1670
8.5	0,094	TIBA /3	82	38	525	5585	8818

## Beispiel 9 – Gasphase

[0070] Alle nachstehenden Vorgänge wurden unter einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt, sofern nicht anders ausgewiesen. Eine Lösung von Methylaluminoxan (168 mMol) als eine 10-gewichtsprozentige Lösung in Toluol, bezogen von Witco, wurde zu einer Suspension von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> (2,76 mMol), hergestellt wie in vorstehendem Beispiel 1.2, gegeben und das Gemisch geschüttelt. Diese Lösung wurde dann zu dem ES70X-Siliziumdioxid (55 g, calciniert bei 250°C für 7 Stunden unter einer Stickstoffspülung) gegeben und die erhaltene Aufschlämmung sofort auf 70°C für eine Stunde gemischt. Die flüchtigen Komponenten des erhaltenen Materials wurden dann unter vermindertem Druck bei 70°C entfernt, unter Gewinnung des Katalysators als ein rieselfähiges Pulver.

## Polymerisation

[0071] Der vorstehend hergestellte Katalysator wurde zum Polymerisieren von Ethylen verwendet. Die Polymerisation wurde in einem kontinuierlichen Wirbelschichtreaktor von 15 cm Durchmesser durchgeführt. Ethylen, Wasserstoff und Aluminiumalkyl wurden in den Reaktor gespeist: beginnend mit einem Keimbett von Polyethylenpulver (ungefähr 1000 g); Katalysator wurde in den Reaktor gespritzt und die Polymerisation zum Erhöhen der Masse des Bettes auf ungefähr 3,5 kg ausgeführt. Polymerisation und Produktabzug wurden fortgesetzt, unter Gewinnung eines Produkts, das im Wesentlichen frei von dem Ausgangsbett war. Die Verfahrensbedingungen für die Polymerisation sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Beispiel	Aluminiumalkyl	H <sub>2</sub> [bar]	Ethylen [bar]	Rückstand Al ppm	Rückstand Si ppm
9	TMA	0,8	8	48	188

## Compoundieren

[0072] Das Polymer von Beispiel 9 wurde wie nachstehend compoundiert: Das aus dem Polymerisationsreaktor extrahierte Pulver wurde mit 1000 ppm eines Langzeit-Antioxidanz Irganox 1010 und 1000 ppm eines Neutralisationsmittels (Calciumstearat) stabilisiert. Das Gemisch von Pulver und Additiven wurde in einem Doppelschneckenextruder Typ Werner 53, ausgestattet mit zwei 53 mm Durchmesser-Schnecken, mit einem

Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis von 48, compoundiert. Das Temperaturprofil entlang der Schnecke war zwischen 220°C und 240°C.

[0073] Eigenschaften von Polymeren der vorstehenden Beispiele Verschiedene Eigenschaften der in den vorstehenden Beispielen hergestellten Polymere wurden bewertet. Die GPC-Parameter (Molekulargewichtsverteilung/Polydispersität,  $M_w$ ,  $M_n$ ) wurden gemäß NAMAS-Verfahren MT/GPC/02 gemessen. Von besonderem Interesse für Rohr- und Formanwendungen sind Eigenschaften, wie Dichte [annealed density], Schmelzflussrate (MFR), Matrizenquellung [die swell] und Schlagfestigkeit nach Charpy. Sie werden wie nachstehend bestimmt:

#### Schlagfestigkeitsmessung nach Charpy

[0074] Bögen werden gemäß der Beschreibung BS EN ISO 1872-2: 1997 druckgeformt. Das angewendete Testverfahren ist ISO 179-1982/2/A.

#### Schmelz-Massen-Fluss-Rate (MFR)

[0075] Schmelzmassenflussrate der Materialien wird gemäß ISO 1133: 1997 – Bedingung 7 – gemessen. Der angegebene Wert ist MFR in dg/min.

#### Matrizen-Quellung

[0076] Die Matrizenquellung [die swell] wird an verfestigtem Extrudat, genommen aus einem Rosand RH7-2-Doppelkern-Kapillarrheometer, bestimmt. Das Polymerpulver oder Pellet wird in eine der Rheometerzylinder, die auf 190°C vorerhitzt ist, eingeführt. Nach Verfestigen durch Stampfen wird das Polymer für einen Zeitraum von 4 Minuten schmelzen lassen, durch weiteres Stampfen verfestigt, dann für weitere 2 Minuten vor dem Testen verfestigen lassen. Der Kolben wird dann in den Zylinder eingeführt und mit konstanter Geschwindigkeit in das geschmolzene Polymer getrieben. Dies veranlasst das geschmolzene Polymer, durch eine Kapillardüse bzw. Kapillarmatrize von festen Abmessungen bei einer konstanten Wandscherrate, gegeben durch Scherrate =  $(8 \cdot V \cdot D^2) / d^3$ ,

worin V die Kolbengeschwindigkeit bedeutet, D den Durchmesser des Zylinders (15 mm) bedeutet und d den Durchmesser der Kapillardüse bedeutet, zu extrudieren. Die verwendeten Matrizenabmessungen sind entweder 1 mm Durchmesser mit 16 mm Länge oder 2 mm Durchmesser mit 32 mm Länge. Alle Matrizen haben 180 Grad (eingeschlossen) Eintrittswinkel. Für die erfindungsgemäßen Zwecke wird das Matrizenquellen als jenes, gemessen unter Verwendung einer 2 mm Durchmesser-Matrize, betrachtet.

[0077] Extrudatproben der Länge von rund 40 mm werden gesammelt (unter Verwendung von Pinzetten zum Drücken und Entfernen des Extrudats aus der Matrize) und gleichmäßig abkühlen lassen, während sie in der Luft hängen. Die Proben müssen frei von Luftblasen und Verdrehung sein. Der Durchmesser von jeder verfestigten Extrudatprobe wird bei zwei rechtwinkligen Abschnitten, etwa 10 mm vom Bodenende der Probe, unter Verwendung eines Mikrometers, gemessen und gemittelt, um einen Wert für die Probe zu ergeben. Der Mittelwert des Durchmessers von 5 gemessenen Proben wird dann berechnet, von dem die Matrizenquellung gemäß der Gleichung

$$\text{Matrizenquellung} = 100(D_m - d) / d,$$

worin  $D_m$  der mittlere Durchmesser der Extrudatproben ist und d der Durchmesser der Matrize ist, berechnet. Der Zahlenwert der Matrizenquellung in %, gemessen bei einer festen scheinbaren Scherrate von 15 reziproken Sekunden.

#### Dichte [annealed density]

[0078] Diese wird gemäß Beschreibung ISO 1872-1: 1993, unter Verwendung des Testverfahrens ISO 1183: 1987 gemessen.

#### Vinylgehalt/1000C

[0079] Der Vinylgehalt wird aus der 909  $\text{cm}^{-1}$  Wellenbande gemäß der Formel: Vinylgehalt/1000C =  $(14 \cdot A_{909}) / d \cdot t \cdot E$  bestimmt, worin A = Absorption, d = Dichte t = Foliendicke, E = molare Absorptivität von Vinylgruppe.

#### MFR-Abfall beim Compoundieren

[0080] Die Schmelzmassenstrom-Rate (MFR) der Polymere wird gemäß ISO 1133: 1997 – Teil 7 – gemessen. Die MFR wird für das Pulver und das anschließend compoundierte Pellet bestimmt, wobei die Prozent Abfallen

von dem Pulver zum Pellet bestimmt werden.

#### Lagerungsmodul

[0081] Der Lagerungsmodul  $G'$  wird als der Lagerungsmodul, gemessen bei einem Verlustmodul ( $G''$ ) von 5 kPa, definiert. Das Verfahren zum Messen von  $G'$  ist wie nachstehend:

[0082] Proben für dynamische Rheometrie werden durch Verdichten von Formbögen (nominal 1–2 mm dick) unter Verwendung einer elektrisch erhitzten Hydraulikpresse hergestellt. Das Ausgangspulver oder Pellet wird zwischen die vorerhitzten Platten der Presse (200°C) gegeben und 1 Minute erwärmen lassen, bevor es für 2 Minuten verpresst wird. Das Erwärmen wird abgestellt und die Presse auf Umgebungstemperatur wassergekühlt, bevor der Formling freigesetzt wird.

[0083] Dynamische Frequenzabtastungen werden unter Verwendung eines Rotationsrheometers (Rheometrics ARES-2KFRTNI-FCO-STD), ausgestattet mit 25 mm Durchmesser Parallelplatten, angeschlossen an eine Klimakammer, ausgeführt. Die Klimakammer wird unter Verwendung von Stickstoffgas erhitzt, um übermäßigen Probenabbau während des Testens zu vermeiden. Eine 25-mm-Durchmesser-Scheibe wird aus dem geformten Bogen gestanzt und zwischen die vorerhitzten Rheometerplatten gegeben, welche dann in einer solchen Weise geschlossen werden, um die Erzeugung von übermäßigen Normalkräften zu vermeiden. Die Probe wird zurechtgeschnitten und der Ofen verschlossen, um eine Testtemperatur von 190°C einzupassen. Die Frequenzabtastung wird dann bei 10% angewendetem Stamm über dem Bereich von 100 Rad/s bis 0,01 Rad/s ausgeführt.

[0084] Der Lagerungsmodul ( $G'$ ) und der Verlustmodul ( $G''$ ) werden dann bei jeder Testfrequenz unter Verwendung von Standardgleichungen [Draft International Standard ISO/DIS 6721/10] berechnet.  $G'$  wird dann gegen  $G''$  aufgetragen und der Wert von  $G'$  bei  $G'' = 5$  kPa wird angegeben. Die Einheiten von  $G'$  sind kPa.

#### Molekulargewichtsverteilung (MWD)

[0085] Die MWD der Polymere wurde aus Gel-Permeations-Chromatographie (genauer Größenausschluss-Chromatographie) gemäß NAMAS-Verfahren MT/GPC/02 bestimmt. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht,  $M_w$ , und sein Verhältnis,  $M_w/M_n$ , zu dem zahlenmittleren Molekulargewicht wurden durch dieses Verfahren gemessen. Zusätzlich wurde die Form der Verteilung durch die halbe Breite, welche als die Breite des MWD ( $Dlog(M_w)$ ) bei der Hälfte der Peakhöhe definiert ist,  $H$ , charakterisiert. Das schematische nachstehende Diagramm erläutert dies.

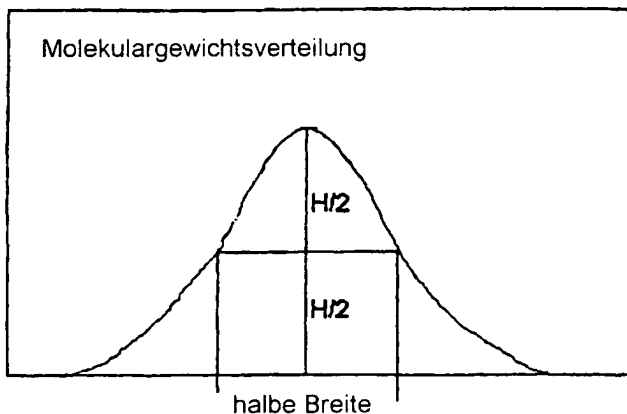


Tabelle 3 – Eigenschaften von Polymeren

Bsp.	HLMI	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	MWD halbe Breite	Dichte kg/m <sup>3</sup>	Schlagfestigkeit nach Charpy kJ/m <sup>2</sup>	Matrizenquellung 15/s, 2mm Matrize %	Vinylgehalt /1000C	MFR Abfall %	Lagerungsmodul kPa
1.4	2,0	490000	8,9	1,73	956,4	33,3	27,2		7,9	2,45
1.5	3,0	363100	15,6	1,81	958,3	27,3	28,4		9,4	2,43
1.6	16,3					-	-			
1.6a	9,8	226200	14,7	1,78		15,1	32,1			2,54
1.7	35,9									
1.4*	1,8	-			957,6	44,9/40,1#	-			
1.5*	3,0	-			959,1	34,4/35,3#	-			
1.6*	12	-			962,1	16,5	35,8			2,42
1.7*	28	-			963,7	10,3	38,8			2,39
1.9*	2,8	327060	13,9	1,88	959,7	29,6	26,5	0,65	15,2	2,91
1.10	7,7				959,8	-	-	0,61		
1.11*	25,0	189000	12,9	1,74	963,8	12,3	38,8+	0,7		2,46
6		223000								
7	0,7	499000			951,2	47,9	17 (geschätzt)			
8.1	5,0	289770	13	1,72	957,0	24,6	34,5			2,53
8.2	2,0	403815	13	1,77	954,0	31,7	30,5			2,57
8.3	3,7	333425	8,9	1,68	955,7	25,4	31,7			2,48
8.4	13,4	217595			958,4	14,5	37,9			2,56
8.5	1,84	432400	10,5	1,82	958,8	31,0	-			
9	10,2	213000			957					

\* = nach Compoundieren in Pellets

# = zwei Messungen von ausgeführter Schlagfestigkeit nach Charpy

+ = 1 mm Matrize

[0086] Beim Compoundieren von Beispielen 1.4 und 1.5 wurde ein ZSK53-Doppelschneckenextruder verwendet, der bei einem Temperaturprofil im Bereich von 200–240°C arbeitete. Eine Einstellung der Schnecken-geschwindigkeit von 250 U/min wurde verwendet und eine Ausstoßrate eingestellt, um eine 70%ige Drehmomentbewertung beizubehalten. Dies entspricht einem Durchsatz von 65–75 kg/Stunde. Während der Pelletierung wurde 1 Gewichtsprozent eines Antioxidanzkonzentrats zugegeben, um einen Stabilisatorgehalt von 500 ppm Irganox 1010; 300 ppm Irganox 1076 und 1200 ppm Irgafos 168 zu ergeben.

[0087] Die erfindungsgemäßen Homopolymere sind vorteilhaft, obwohl es bekannte Homopolymere von Polyethylen gibt, die einige der Eigenschaften von jenen der Erfindung aufweisen, wobei die Kombination dieser Eigenschaften in einem einzigen Homopolymer neu ist. Die Vorteile dieser neuen Kombination von Eigenschaften wurden vorher erwähnt und schließen die Fähigkeit ein, in der Lage zu sein, Behälter mit vermindertem Gewicht unter Beibehalten von sowohl Steifigkeit als auch Schlagfestigkeit herzustellen.

[0088] Beispiele von bekannten Homopolymeren von Polyethylen werden nachstehend in Tabelle 4 angegeben; wobei alle von Phillips-Chrom-Katalysatoren abgeleitet sind, mit der Ausnahme für Hostalen GM6255,



welches ein Ziegler-Produkt ist. Alle Tests wurden an compoundierten Pellets ausgeführt.

Tabelle 4 – Vergleichsbeispiele: Eigenschaften von bekannten Polymeren

Name	HLMI g/10min	$M_w$	$M_w/M_n$	MWD halbe Breite	Dichte kg/m <sup>3</sup>	Schlag- festigkeit nach Char- py kJ/m <sup>2</sup>	Matri- zen- quellung bei 15/s %	Lage- rungs- modul kPa
Rigidex HM5550EP	4,0	269000	11,7	1,55		18,1	41,7	3,75
Rigidex HM5420XP	2,1	360000	15	1,53	954,5	24,0	43,5	3,80
Rigidex HD6007EA	44,9	130000	6,9	1,37		7,4	64,0*	3,26
Rigidex HD6007XA	49,4	126000	8	1,32	ungefähr 964		66,0*	3,33
Hostalen GM6255	2,2	334000	8,5	1,52	953,2	23,9	34,7	3,57

+ 1 mm Matrize (alle andere 2 mm Matrize)

[0089] Die Beziehungen zwischen Dichte [annealed density] und Molekulargewicht, Schlagfestigkeit nach Charpy und HLMI bzw. Matrizenquellung und HLMI werden in **Fig. 1-3** graphisch gezeigt. Die Daten für die halbe Breite werden in **Fig. 4** gezeigt. Diese Kurven zeigen Punkte, die die Daten in vorstehenden Tabellen 3 und 4 wiedergeben, zusammen mit den Linien, die die Beziehungen, die in der Erfindung definiert werden, wiedergeben.

#### Folienerzeugung

[0090] Die aus Beispielen 1.8 und 9 hergestellten Pellets wurden in eine Folie umgewandelt. Sie wurden an einem Blasfolienextruder Collin 180/600 Typ, ausgestattet mit einem geriffelten Zylinder und einer 45 mm Durchmesser Schnecke mit einem L/D von 25, extrudiert. Der Matrizendurchmesser war 70 mm und der Matrizenspalt 0,8 mm. Der Ausstoß war 9 kg/h und das Temperaturprofil entlang der Schnecke von 195°C bis 220°C. Die Foliendicke war 15 Mikrometer und die erzeugte Folie mit einer Nackenhöhe zwischen 5 und 8 × D (D ist der Matrizendurchmesser) mit einem Aufblasverhältnis von 3 : 1.

[0091] Die mechanischen Eigenschaften der erzeugten Folien wurden dann gemessen. Die Dart-Schlagfestigkeit wird gemäß ASTM D1709-85 bestimmt; Elmendorf-Reißfestigkeit wird gemäß ASTM D1922-89 bestimmt. Zusätzlich zu mechanischen Eigenschaften wird die Folien-Aussehen-Einstufung (FAR), welche ein Maß für Gel- und Fischaugenanteil ist, für jede Folienprobe angegeben. Ein positiver Wert (d. h. über null) wird als eine gute Einstufung betrachtet.

Tabelle 5 – Eigenschaften von Blasfolie

	Beispiel 1.8*		Beispiel 9	Hizex 7000F	
$M_w$	222000		214000	209000	
$M_n$	21000		22000	10000	
$M_w/M_n$ (Polydispersität)	10,6		9,7	21	
Dichte des Anfangs- polymers (kg/m <sup>3</sup> )	958,5		959,4	950,0	
Dart-Schlagfestigkeit (g)	205	86	147	320	
Folien-Aussehen-Bewertung (FAR)	+20	+10	+30	+40	
Elmendorf	Maschinen- richtung	56	19	56	28
Reiß- festigkeit (g/25 $\mu$ m)	Quer- richtung	83	207	465	96

\* Linke Spalte sind die Daten für das Folienblasen mit Nackenhöhe von 8 x Durchmesser, rechte Spalte ist für Folienblasen mit Nackenhöhe 5 x Durchmesser.

[0092] Die vorstehende Tabelle zeigt die Eigenschaften des Folienblasens der Polymere der Beispiele 1.8 und 9, verglichen mit kommerziell erhältlicher Folie; Hizex 7000 F, erhältlich von Mitsui. Es sollte angemerkt werden, dass, weil die erfindungsgemäßen Beispiele experimentelle Produkte sind, man erwarten würde, dass dieselben schlechtere Eigenschaften gegenüber kommerziellen Produkten aufweisen, die optimiert wurden. Tatsächlich zeigt Beispiel 1.8 ausgezeichneten Abfall der Dartschlagfestigkeit bei 200 g für eine nominale 15-Mikrometer-Folie, welcher außergewöhnlich ist im Hinblick auf die hohe Dichte des Produkts (958,5 kg/m<sup>3</sup>), verbunden mit der engen Molekulargewichtsverteilung (ein Polydispersitätsindex (Verhältnis  $M_w/M_n$ ) von 10,6). Zusätzlich waren die FAR von beiden erzeugten Folien bei +20 und +30 ausgezeichnet, was außergewöhnlich ist für ein Produkt im Labormaßstab.

### Patentansprüche

1. Homopolymer von Ethylen, das:  
eine Dichte [annealed density] D / gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $D > 1104,5 M_w^{-0,0116}$ ; und  
entweder eine Schlagfestigkeit nach Charpy I / High-Load-Schmelzindex H-Beziehung, definiert durch die Gleichung  $I > 35, OH^{-0,4}$ ,  
oder einen dynamischen Lagerungsmodul [dynamic storage modulus] G' von 2,9 oder weniger, aufweist.
2. Homopolymer von Ethylen nach Anspruch 1, das eine Polydispersität  $M_w/M_n$  von weniger als 30 aufweist.
3. Homopolymer von Ethylen, das eine Polydispersität  $M_w/M_n$  von 16 oder weniger aufweist und worin die Breite seiner Molekulargewichtsverteilung bei der Hälfte der Peakhöhe mindestens 1,6 ist.
4. Homopolymer von Ethylen nach einem vorangehenden Anspruch, wobei die Polydispersität  $M_w/M_n$  zwischen 7 und 16 liegt.
5. Homopolymer von Ethylen nach einem vorangehenden Anspruch, das eine Dichte [annealed density] D / Molekulargewicht  $M_w$ -Beziehung, definiert durch die Gleichung  $D > 1105,5 M_w^{-0,0116}$ , aufweist.
6. Homopolymer von Ethylen nach einem vorangehenden Anspruch mit einer Schlagfestigkeit nach Charpy I / HLMI H-Beziehung, definiert durch die Gleichung  $I > 37, OH^{-0,42}$ .
7. Homopolymer von Ethylen nach Anspruch 6, wobei die Schlagfestigkeit nach Charpy/HLMI-Beziehung durch die Gleichung  $I > 38,8H^{-0,42}$  definiert ist.

8. Homopolymer von Ethylen nach einem vorangehenden Anspruch, das eine Beziehung von Matrizenquellung [die swell] S (bei einer Scherrate 15/s und 190°C) zu HLMI H, definiert durch die Gleichung  $S < 10\log_{10}H + 30$ , aufweist.

9. Homopolymer von Ethylen nach Anspruch 8, wobei die Beziehung von Matrizenquellung [die swell] S zu HLMI H durch die Gleichung  $S < 10\log_{10}H + 29$  definiert ist.

10. Homopolymer von Ethylen nach Anspruch 9, wobei die Beziehung von Matrizenquellung [die swell] S zu HLMI H durch die Gleichung  $S < 10\log_{10}H + 28$  definiert ist.

11. Homopolymer von Ethylen nach einem vorangehenden Anspruch mit einem HLMI von 10 oder weniger und einem Schmelzmassenstromratenabfall beim Compoundieren von nicht mehr als 20%.

12. Homopolymer von Ethylen nach einem vorangehenden Anspruch, wobei der Vinylgehalt größer als 0,3 pro 1000 Kohlenstoffatome (0,3/1000C) ist.

13. Homopolymer von Ethylen nach Anspruch 12, wobei der Vinylgehalt größer als 0,5/1000C ist.

14. Homopolymer von Ethylen nach einem vorangehenden Anspruch in Form von Pellets, einer Folie oder einem geformten oder extrudierten Gegenstand.

15. Homopolymer von Ethylen nach Anspruch 14 in Form eines Rohrs oder Behälters.

16. Homopolymer von Ethylen nach einem vorangehenden Anspruch, zusätzlich umfassend Antioxidantien und/oder Neutralisationsmittel.

17. Folie aus einem Polymer von Ethylen, wobei die Folie eine Dichte von mindestens 957 kg/m<sup>3</sup>, eine Dart-Schlagfestigkeit von mindestens 130 g und eine Polydispersität von weniger als 12 aufweist.

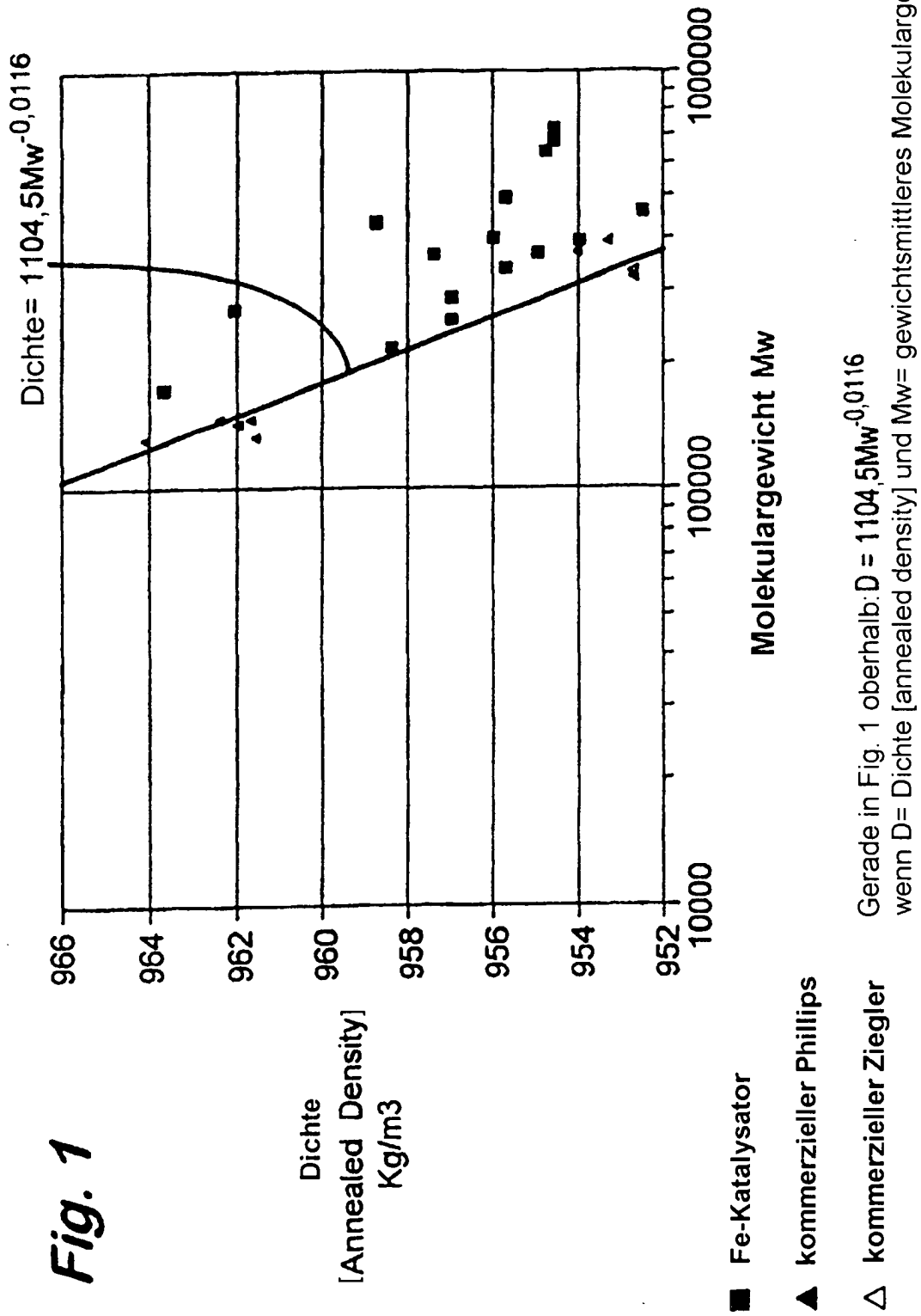
18. Folie nach Anspruch 17, wobei die Dart-Schlagfestigkeit mindestens 140 g ist.

19. Folie nach Anspruch 18, wobei die Dart-Schlagfestigkeit mindestens 150 g ist.

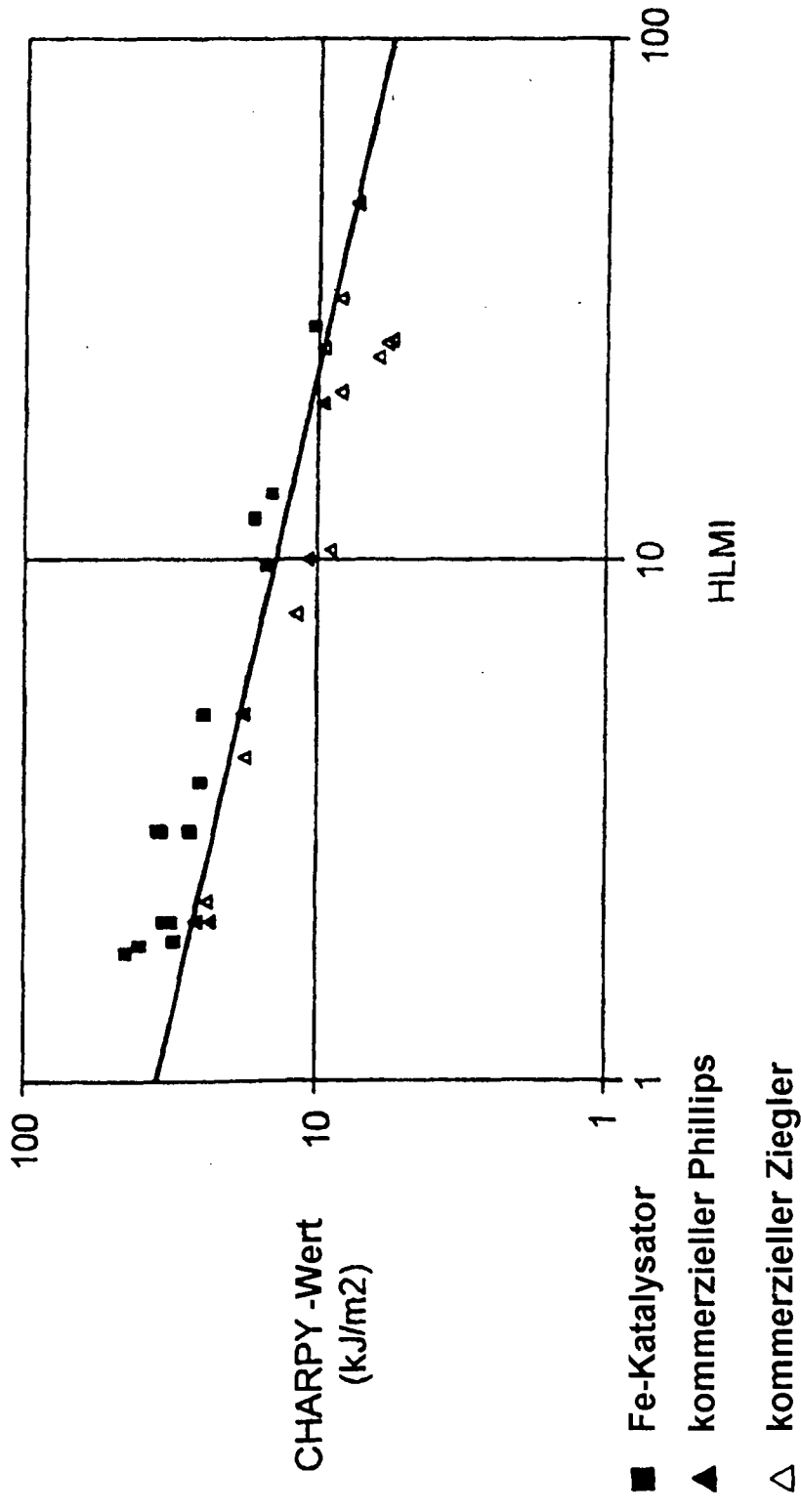
20. Verfahren zur Herstellung einer Folie aus einem Polymer von Ethylen, wobei das Verfahren Bilden eines Polymers von Ethylen umfasst, das:  
eine Dichte [annealed density] D / gewichtsmittleres Molekulargewicht Mw-Beziehung, definiert durch die Gleichung  $D > 1104 \cdot 5 M_w^{-0,0116}$ ; und  
entweder eine Schlagfestigkeit nach Charpy I / High-Load-Schmelzindex H-Beziehung, definiert durch die Gleichung  $I > 35 \cdot OH^{-0,14}$ ,  
oder einen dynamischen Lagerungsmodul [dynamic storage modulus] G' von 2,9 oder weniger, aufweist, durch ein Verfahren, umfassend In-Kontaktbringen des Ethylens unter Polymerisationsbedingungen mit einem Polymerisationskatalysator, umfassend (1) eine Verbindung der Formel B und gegebenenfalls (2) eine aktivierende Menge einer Aktivatorverbindung, umfassend eine Lewis-Säure, die den Katalysator für die Olefinpolymerisation aktivieren kann und dann Blasen des erhaltenen Polymers zu einer Folie.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die Folie ein Ethylen-Homopolymer umfasst.

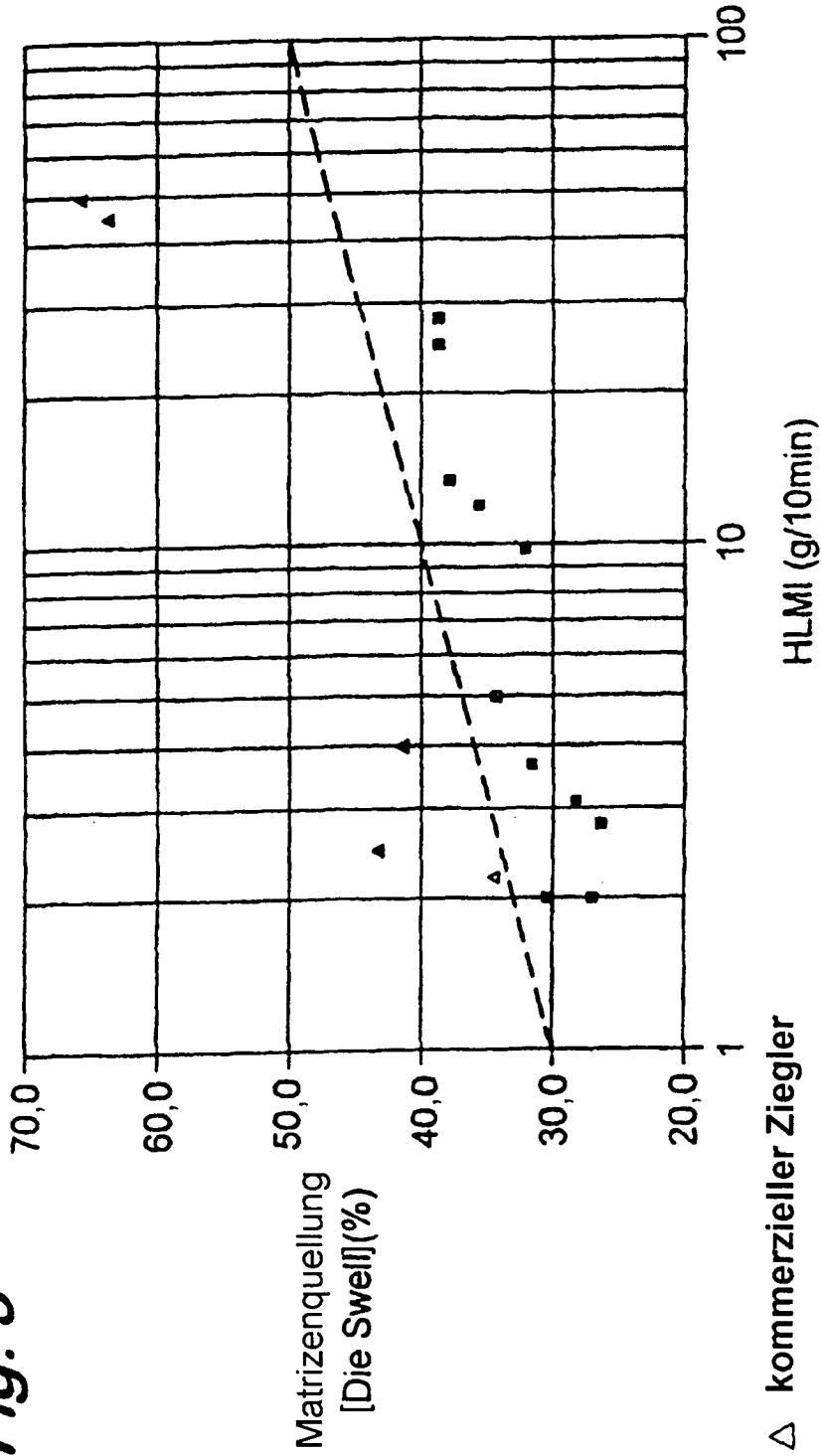
Es folgen 4 Blatt Zeichnungen



**Fig. 2** SCHLAGFESTIGKEIT NACH CHARPY GEGEN HLMI FÜR Fe-KATALYSATOR-POLYMERE



**Fig. 3**



**Fig. 4** Molekulargewichtsverteilung-Halbe Breite gegen Mw/Mn

