



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 06 082 T2 2004.07.22

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 161 465 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 06 082.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP00/01924

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 918 760.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/53646

(86) PCT-Anmeldetag: 06.03.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 14.09.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 12.12.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 22.10.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22.07.2004

(51) Int Cl.⁷: C08F 10/00

C08F 2/42, C08L 23/06

(30) Unionspriorität:

99200698 09.03.1999 EP

(73) Patentinhaber:

Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE;
E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

COLLINA, Gianni, I-44044 Cassana, IT;
COUGHLIN, Bryan, Edward, Amherst, US;
CECCHIN, Giuliano, I-44100 Ferrara, IT; BARUZZI,
Giovanni, I-44100 Ferrara, IT; FAIT, Anna, I-44100
Ferrara, IT

(54) Bezeichnung: MEHRSTUFIGES VERFAHREN ZUR (CO)POLYMERISATION VON OLEFINEN

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 eingelebt, 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 ein mehrstufiges Verfahren zur Homo- oder Copolymerisation von Olefinmonomeren, umfassend (I) eine erste Polymerisationsstufe in Gegenwart eines Ti- oder V-Katalysators zu einem Polymerat mit bestimmten Porositätswerten, (II) eine Behandlungsstufe, in der man den Ti- oder V-Katalysator gegebenenfalls desaktiviert und einen ein spätes Übergangsmetall enthaltenden Katalysator gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Cokatalysators auf dem porösen Polymer trägt, und (III) eine finale Polymerisationsstufe, so daß man neue Polymerzusammensetzungen direkt aus den Reaktoren erhält.

STAND DER TECHNIK

[0002] Frühe Übergangsmetalle enthaltende Katalysatoren zur Olefinpolymerisation sind in der Technik bekannt und umfassen die traditionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von Gruppe 4 und 5 des Periodensystems der Elemente (IUPAC-Notation) und die neueren Metallocenkatalysatoren auf Basis von Metallen der Gruppe 4–6. Diese Katalysatorsysteme haben nicht nur in einstufigen Verfahren, sondern auch in mehrstufigen Verfahren der Olefinpolymerisation Eingang gefunden, wobei letztere gegenüber ersteren den Vorteil einer viel größeren Flexibilität bei der Steuerung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Endprodukts besitzen.

[0003] Zur Durchführung der mehrstufigen Verfahren verwendet man in der Regel den gleichen Katalysator in den verschiedenen Stufen bzw. Reaktoren, indem man mit hintereinandergeschalteten Tandemreaktoren arbeitet. Dabei wird das in dem einen Reaktor erhaltene Produkt direkt der nächsten Stufe bzw. dem nächsten Reaktor zugeführt, ohne dabei die Art des Katalysators zu ändern. So werden beispielsweise Polyethylenen mit einer breiten oder multimodalen Molekulargewichtsverteilung üblicherweise in einem Verfahren hergestellt, bei dem man Ethylen in verschiedenen Reaktoren mit dem gleichen Katalysator, aber in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen an Molekulargewichtsreglern polymerisiert.

[0004] Mehrstufige Verfahren finden auch Anwendung bei der Herstellung von schlagzähnen Copolymerisaten des Propylen, bei der man Propylen und Mischungen von Propylen mit Ethylen sequentiell polymerisiert. So wird z. B. in der US-PS 4.521.566 die Herstellung von schlagzähnen Polypropylen-Zusammensetzungen in einem mehrstufigen Verfahren beschrieben, welches mindestens eine Stufe der Homopolymerisation von Propylen und mindestens eine Stufe der Polymerisation von Ethylen/Propylen-Mischungen umfaßt, wobei beide Stufen in Gegenwart eines zumindest teilweise aus einer auf einem Magnesiumhalogenid geträgerten Titanverbindung bestehenden Katalysators durchgeführt werden.

[0005] In der internationalen Patentanmeldung WO 96/02583 ist ein mehrstufiges Verfahren beschrieben, bei dem man in den verschiedenen Stufen unterschiedliche Katalysatorsysteme einsetzt, um die Gewinnung verschiedenster olefinischer Polymerzusammensetzungen zu ermöglichen. Insbesondere erfolgt die Polymerisation in der ersten Stufe in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, aber in der zweiten Stufe unter Verwendung eines Metallocen/Alumoxan-Katalysatorsystems, enthaltend eine Verbindung eines Übergangsmetalls M aus der Gruppe Ti, V, Zr und Hf mit mindestens einer M- π -Bindung und einer Alkyl-Al-Verbindung.

[0006] In der internationalen Patentanmeldung WO 96/11218 wird ein ähnliches Verfahren beschrieben, bei dem sich allerdings an die erste Polymerisationsstufe eine Zwischenstufe anschließt, in der man den in der ersten Stufe eingesetzten Katalysator desaktiviert und anschließend das erhaltene Polymer mit dem Metallocen/Alumoxan-System der zweiten Polymerisationsstufe in Kontakt bringt.

[0007] In den letzten Jahren ist in der Technik eine neue Familie von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation auf Basis von späten Übergangsmetallen entwickelt worden; die neuen Katalysatoren, welche Komplexe von den Gruppen 8–11 des Periodensystems der Elemente neuer IUPAC-Notation angehörenden Metallen enthalten, zeigen beim Einsatz in der Polymerisation von Olefinen Eigenschaften, die von denen der Übergangsmetall-Metallocen-Katalysatoren oder herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren abweichen.

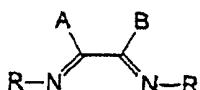
[0008] Von L. K. Johnson et al. (J. Am. Chem. Soc., 117: 6414– 6415, 1995 und J. Am. Chem. Soc., 118: 267–268, 1996) wird über die Verwendung von Ni- und Pd-Komplexen mit zweizähnigen α -Diiminliganden als Katalysatorkomponenten bei der Ethylen-, Propylen- oder 1-Hexen-Polymerisation berichtet, wobei die genannten Komplexe mit $H^+(OEt_2)_2[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]$, Methylalumoxan (MAO) oder Et₂AlCl aktiviert werden. Mit diesen Systemen kann man aus Ethylen hochverzweigte Polymere herstellen und Ethylen mit polaren Monomeren copolymerisieren.

[0009] Aus WO 96/23010 ist eine Klasse von Komplexen aus späten Übergangsmetallen mit zweizähnigen α -Diimin- oder β -Diiminliganden bekannt, wobei die mit Halogenaluminiumalkylderivaten, MAO, oder Alkylboronsäurederivaten aktivierten Komplexe bei der Oligomerisation und Polymerisation von α -Olefinen, und dabei insbesondere von Ethylen, und bei der Copolymerisation von Ethylen mit polaren Monomeren eingesetzt werden.

[0010] Zur Herstellung von Ni-Komplexen mit Polymerisationsaktivität bezüglich Ethylen, Norbonenen und Styrolen geeignete zweizähnige Liganden werden in der internationalen Patentanmeldung WO 97/02298 be-

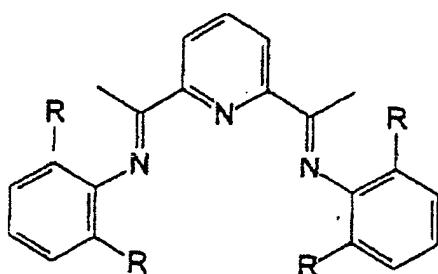
schrieben; die entsprechenden Komplexe finden Einsatz in Verbindung mit Säuren eines nichtkoordinierenden Monoanions der Formel HX , wobei das Anion X bevorzugt BF_4^- , PF_6^- , BAF (d. h. Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]borat) oder SbF_6^- bedeutet.

[0011] In der WO 98/40374 werden Olefinpolymerisationskatalysatoren beschrieben, die Metalle der Gruppe 8–10 und zweizähnige Liganden mit der folgenden Formel:



enthalten, wobei die Substituenten R für Kohlenwasserstoffreste, substituierte Kohlenwasserstoffreste oder Silyl stehen können und A und B heteroatomverknüpfte Monoreste bedeuten, wobei das verknüpfte Heteroatom aus der Gruppe 15 oder 16 ausgewählt ist, und A und B über ein Brückenglied miteinander verknüpft sein können; diese Katalysatoren enthalten gegebenenfalls eine Brönsted- oder Lewissäure als Cokatalysator.

[0012] Vor kurzem wurde von Brooke L. Small et al. (J. Am. Chem. Soc. 120: 4049–4050, 1998) über Fe(II)- und Co(II)-Katalysatorsysteme berichtet, die dreizähnige Pyridindiiiminliganden der folgenden allgemeinen Struktur:



enthalten, wobei R für H, Methyl oder Isopropyl steht. Mit den durch die Zugabe von MAO erzeugten aktiven Katalysatoren kann man aus Ethylen lineares Polyethylen hoher Dichte erzeugen, wobei sterisch anspruchsvolle Substituenten in der ortho-Stellung der Aryle zu einem höheren Molekulargewicht führen.

[0013] In WO 98/27124 und WO 98/30612 wird die Polymerisation von Ethylen und Propylen mit den oben erwähnten Komplexen des Pyridinbisimins und insbesondere der 2,6-Pyridincarboxaldehydbis(imine) und 2,6-Diacetylpyridinbis(imine) beschrieben, wobei die obigen Katalysatoren mit MAO, Borverbindungen und Aluminiumalkylverbindungen aktiviert werden.

[0014] Die obenbeschriebenen Katalysatorsysteme auf Basis eines späten Übergangsmetalls sind auch in Verbindung mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren eingesetzt worden. In der internationalen Patentanmeldung WO 97/38024 werden Polymerisationskatalysatorsysteme beschrieben, die zumindest teilweise aus (a) einem Cyclopentadienylderivat eines Übergangsmetalls der Gruppe 4 oder einem zumindest teilweise aus Magnesium, Titan und Halogen bestehenden Katalysator und (b) einem Komplex eines zweizähnigen Liganden mit einer Verbindung eines Übergangsmetalls der Gruppe 8–10 in Verbindung mit geeigneten Cokatalysatoren bestehen. Durch den gleichzeitigen Einsatz einer Mischung von zwei verschiedenen Katalysatoren erhält man Olefinpolymerivate mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung und ausgezeichneter Formbarkeit.

[0015] Des weiteren betrifft WO 97/48735 ein Mischkatalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen, umfassend:

- ein Katalysatorsystem auf Basis eines späten Übergangsmetalls, bestehend aus einem durch einen zweizähnigen Liganden stabilisierten Komplex eines Metalls der Gruppe 9–11 sowie
- mindestens ein davon verschiedenes Katalysatorsystem, ausgewählt unter Gruppe-4-Metallocenkatalysatorsystem und Ziegler-Natta-Katalysatorsystem.

[0016] Da Katalysatoren auf Basis eines späten Übergangsmetalls anders als entweder Metallocen- oder traditionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Reaktorbedingungen ansprechen können, kann man durch Wahl entsprechender Reaktorbedingungen Polymer-Blends mit der erwünschten Molekulargewichtsverteilung und Zusammensetzungsverteilung erhalten. Auch in diesem Falle werden die katalytischen Systeme zusammen in einem einzigen Reaktor eingesetzt.

[0017] Schließlich sind die obenerwähnten Katalysatoren auf Basis eines späten Übergangsmetalls auch schon auf anorganischen Trägern, wie z. B. SiO_2 und Al_2O_3 , geträgt und die so erhaltenen geträgerten Systeme bei der Polymerisation von Olefinen eingesetzt worden. So werden beispielsweise in der WO 97/48736 Katalysatorsysteme auf Basis eines späten Übergangsmetalls und deren Verwendung in heterogenen Polymerisationsverfahren beschrieben, die zumindest teilweise aus einem auf einem festen Metall- oder Metalloiodidpartikelträger, insbesondere Kieselsäure, fixierten Komplex eines Metalls der Gruppe 9–11 bestehen.

[0018] Katalysatoren auf Basis von Komplexen von späten Übergangsmetallen auf feinteiligen Trägern aus anorganischen Oxiden, wie z. B. Al_2O_3 und SiO_2 , zur Verwendung bei Suspensions- und Gasphasenpolymerisationsverfahren sind auch aus JP 09-278821 und JP 09-278822 bekannt, wobei man Polymerisate mit engen Zusammensetzungsverteilungen und verbesserten Partikeleigenschaften erhält.

[0019] Nichtsdestotrotz führt die Trägerung von Katalysatoren auf Basis eines späten Übergangsmetalls auf Kieselsäure und Aluminiumoxid zu einer gegenüber homogenen Polymerisationsreaktionen schwächeren Katalysatoraktivität, bewirkt darüber hinaus eine deutlich verringerte Neigung dieser Katalysatoren zur Erzeugung von Verzweigungen je 1000 Kohlenstoffatome und führt somit zu Polymeren mit höheren Schmelzpunkten und schlechterer Verarbeitbarkeit, wobei die Anzahl der Verzweigungen laut der obenerwähnten WO 97/48736 schätzungsweise um 10–15% abnimmt.

[0020] Es besteht daher ein Bedürfnis, die katalytische Aktivität von Komplexen auf Basis von späten Übergangsmetallen hinsichtlich der bei homogenen Polymerisationen und in heterogenen Systemen, in denen Kieselsäure- oder Aluminiumoxidkatalysatoren verwendet werden, ausgeübten Aktivität zu erhöhen, aber gleichzeitig die Verzweigungstendenz dieser Katalysatoren zu erhalten.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0021] Es wurde nun gefunden, daß man auf späten Übergangsmetallen basierende Katalysatoren vorteilhaft in einem mehrstufigen Verfahren verwenden kann, bei dem man in einer ersten Polymerisationsstufe ein Olefin in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Ti- oder -V-Katalysators zu einem Polymerisat mit einem bestimmten Porositätswert polymerisiert und eine zweite Polymerisationsstufe in Gegenwart des so erhaltenen porösen Polymerisats mit einem darauf geträgerten Katalysator auf Basis eines späten Übergangsmetalls durchführt. Mit Hilfe des obigen Verfahrens können auf späten Übergangsmetallen basierende Systeme eine unerwartet erhöhte katalytische Aktivität ausüben und zeigen die erhaltenen Polymerisate insgesamt mehr Verzweigungen. Insbesondere wird bei dem erfindungsgemäßen mehrstufigen Verfahren

(I) in einer ersten Polymerisationsstufe mindestens ein Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest steht, in mindestens einem Reaktor in Gegenwart eines Katalysators, zumindest teilweise bestehend aus dem Umsetzungsprodukt aus einer Alkylaluminiumverbindung und einer Feststoffkomponente, zumindest teilweise bestehend aus mindestens einer Verbindung eines unter Ti und V ausgewählten Übergangsmetalls M^{l} , die keine $\text{M}^{\text{l}}\text{-}\pi$ -Bindungen enthält, und einem Magnesiumhalogenid, zu einem olefinischen Polymerisat mit einer als Hohlraumanteil ausgedrückten Porosität von mehr als 5% polymerisiert,

(II) in einer Behandlungsstufe das in der ersten Polymerisationsstufe (I) erwähnte Produkt in einer beliebigen Reihenfolge

(a) gegebenenfalls mit einer den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung und
(b) mit einem Komplex eines späten Übergangsmetalls gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Aktivierungsmittels kontaktiert und

(III) in einer zweiten Polymerisationsstufe mindestens ein olefinisches Monomer in mindestens einem Reaktor in Gegenwart des aus Stufe (II) erhaltenen Produkts polymerisiert.

[0022] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner eine Katalysatorkomponente, zumindest teilweise bestehend aus einem auf einem polymeren porösen Träger mit einer als Hohlraumanteil ausgedrückten Porosität von mehr als 5% geträgerten Komplex eines späten Übergangsmetalls, erhältlich nach einem Verfahren, bei dem man

(I) in einer Polymerisationsstufe mindestens ein Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest steht, in Gegenwart eines Katalysators, zumindest teilweise bestehend aus dem Umsetzungsprodukt aus mindestens einer Alkylaluminiumverbindung und einer Feststoffkomponente, zumindest teilweise bestehend aus mindestens einer Verbindung eines unter Ti und V ausgewählten Übergangsmetalls M^{l} , die keine $\text{M}^{\text{l}}\text{-n}$ -Bindungen enthält, und einem Magnesiumhalogenid, polymerisiert,

(II) in einer Behandlungsstufe das in der Polymerisationsstufe (I) erwähnte Produkt in einer beliebigen Reihenfolge

(a) gegebenenfalls mit mindestens einer den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung und

(b) mit mindestens einem Komplex eines späten Übergangsmetalls gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Aktivierungsmittels kontaktiert.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0023] Im folgenden werden das mehrstufige Verfahren zur Polymerisation von olefinischen Monomeren und

die geträgte Katalysatorkomponente gemäß der vorliegenden Erfindung näher erläutert.

[0024] Fig. 1 zeigt drei graphische Darstellungen der Polymerisationsaktivität der auf späten Übergangsmetallen basierenden Katalysatoren gegen die Polymerisationszeit beim Einsatz im erfundungsgemäßen mehrstufigen Verfahren, beim Einsatz in einer homogenen Polymerisation in ungeträgerter Form und beim Einsatz in geträgerter Form auf Kieselsäure nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren.

[0025] In der ersten Polymerisationstufe (I) des erfundungsgemäßen mehrstufigen Verfahrens wird mindestens ein Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₀-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest steht, in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators zu einem Polymerisat mit bestimmten Porositätswerten homo- oder copolymerisiert.

[0026] Der in der ersten Stufe der Polymerisation (I) eingesetzte Katalysator besteht zumindest teilweise aus dem Umsetzungsprodukt zwischen:

- (A) einer Feststoffkomponente, zumindest teilweise bestehend aus einer Verbindung eines unter Ti und V ausgewählten Übergangsmetalls M^I, die keine M^I-π-Bindungen enthält, geträgt auf einem Magnesiumhalogenid. Die Feststoffkomponente kann zusätzlich eine elektronenabgebende Verbindung als interner Donor enthalten. In der Regel erweist sich ein interner Donor dann als nützlich, wenn die Feststoffkomponente in Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation von Propylen, 1-Butylen und ähnlichen α-Olefinen eingesetzt wird, wobei die Herstellung von Polymerisaten mit einem Isotaktizitätsindex von über 90 eine erhöhte Stereospezifität erfordert, sowie
- (B) einer Alkyl-Al-Verbindung und gegebenenfalls einer elektronenabgebenden Verbindung als externer Donor.

[0027] Werden in der ersten Stufe der Polymerisation (I) stereoreguläre Polymere, wie z. B. Polymere des Propyleins mit einem hohen Isotaktizitätsindex, erhalten, setzt man mindestens einen externen Donor ein, um dem Katalysator die erforderliche erhöhte Stereospezifität zu verleihen. Werden jedoch Diether des Typs gemäß EP-A-361493 oder EP-A-728769 als interner Donor verwendet, besitzt der Katalysator eine ausreichend hohe Stereospezifität, die keine externen Donoren erfordert.

[0028] Der Katalysator muß in der Lage sein, ein Polymerisat mit einer Porosität von über 5% zu erzeugen.

[0029] Die als Träger für Ziegler-Natta-Katalysatoren verwendeten Halogenide des Magnesiums, bevorzugt MgCl₂ und besonders bevorzugt MgCl₂ in aktiver Form, sind aus der Patentliteratur hinreichend bekannt. 5% wird z. B. in den US-PSen 4.298.718 und 4.495.338 die Verwendung dieser Verbindungen in Ziegler-Natta-Katalysatoren beschrieben.

[0030] Der Fachmann weiß, daß die üblicherweise als Träger oder Coträger in Katalysatorkomponenten zur Polymerisation von Olefinen eingesetzten aktiven Formen der Magnesiumhalogenide charakteristische Röntgenspektren aufweisen, in denen die intensivste Beugungslinie im Spektrum des nichtaktiven Halogenids abgeschwächt und durch einen Halo ersetzt ist, dessen maximale Intensität in bezug auf die intensivere Linie zu kleineren Winkeln hin verschoben ist.

[0031] Die genannte Verbindung des Übergangsmetalls M^I entstammt bevorzugt der Gruppe, bestehend aus Halogeniden des Titans, Halogenalkoholaten des Titans, VCl₃, VCl₄, VOCl₃ und Halogenalkoholaten des Vanadiums.

[0032] Unter den Verbindungen des Titans werden TiCl₄, TiCl₃ und die Halogenalkoholate der Formel Ti(OR^I)_mX_n bevorzugt, wobei R^I für einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest, eine -COR^I-Gruppe, X für Halogen steht und (m + n) dem Oxidationszustand des Titans entspricht.

[0033] Die katalytische Komponente (A) kann vorteilhaft in Form von sphärischen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 10 bis 150 µm eingesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung der genannten Komponenten finden sich in EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806 und WO 98/44009.

[0034] Zu geeigneten internen elektronenabgebenden Verbindungen (internen Donoren) zählen Ether, Ester (insbesondere Ester von Polycarbonsäuren), Amine, Ketone und 1,3-Diether gemäß EP-A-361493, EP-A-361494, EP-A-362705, EP-A-451645 und EP-A-728769.

[0035] Unter „Alkyl-Al-Verbindung“ bzw. „Alkylaluminiumverbindung“ sind alle Verbindungen zu verstehen, in denen mindestens eine Alkylgruppe an ein Aluminiumatom gebunden ist; bei der genannten Alkyl-Al-Verbindung (B) handelt es sich bevorzugt um ein Trialkylaluminium, insbesondere aus der Gruppe, bestehend aus Triethyl-Al, Triisobutyl-Al, Tri-n-butyl-Al, Tri-n-hexyl-Al und Tri-n-octyl-Al. Weiterhin zu nennen sind Mischungen von Trialkyl-Al mit Alkyl-Al-halogeniden oder Alkyl-Al-sesquichloriden, wie AlEt₂Cl und Al₂Et₃Cl₃.

[0036] Der externe Donor kann zu dem internen Donor gleich oder davon verschieden sein. Wenn als interner Donor der Ester einer Polycarbonsäure und dabei insbesondere ein Phthalat eingesetzt wird, wählt man als externen Donor bevorzugt eine Siliciumverbindung mit der Formel R^{II}R^{III}Si(OR)₂, wobei R^{II} und R^{III} für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₁₈-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste stehen. Derartige Silane sind beispielsweise Methylcyclohexyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methyl-t-butylidimethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan und Hexyltrimethoxysilan.

[0037] Die erste Polymerisationsstufe (I) kann in Flüssigphase oder in Gasphase erfolgen, wobei man in ei-

nem oder mehr als einem Reaktor arbeitet. Die Flüssigphase kann aus einem inerten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel (Suspensionsverfahren) oder aus einem oder mehr als einem Olefin $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (Flüssigmonomerverfahren) bestehen. Die Gasphasenpolymerisation kann nach der bekannten Wirbelschichttechnik oder mit einem mechanisch gerührten Bett erfolgen.

[0038] Das genannte Olefin $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R die obengenannte Bedeutung hat, entstammt bevorzugt der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methylpenten, 1-Hexen, 1-Octen und deren Mischungen.

[0039] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das in der ersten Polymerisationsstufe (I) erhaltene poröse Homo- oder Copolymerisat eine als Hohlraumanteil ausgedrückte Porosität von mehr als 5% und bevorzugt mehr als 10%. Porositätswerte von 35–40% und mehr sind besonders vorteilhaft.

[0040] Besonders bevorzugt sind die in der ersten Stufe der Polymerisation (I) hergestellten Polymere makroporös. Dabei beruhen in der Regel mehr als 40% der Porosität der genannten Polymere auf Poren mit einem Durchmesser von über 10 000 Å. Wenn die Porosität des in der ersten Stufe der Polymerisation (I) hergestellten Polymers mehr als 15% beträgt, sind die Porenradien bevorzugt so verteilt, daß mehr als 90% der Porosität auf Poren mit einem Durchmesser von über 10 000 Å beruhen. Zur Bestimmung der als Hohlraumanteil ausgedrückten Porosität und der Verteilung der Porenradien bedient man sich der weiter unten beschriebenen Quecksilbermethode.

[0041] Die in der ersten Stufe der Polymerisation (I) hergestellte Polymermenge liegt bei über 0,5 g/g der genannten Feststoffkomponente (A), bevorzugt bei über 1000 g/g und besonders bevorzugt bei über 3000 g/g.

[0042] Die in der ersten Polymerisationsstufe (I) hergestellte Polymermenge liegt bevorzugt zwischen 10 und 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des in den Stufen (I) und (III) hergestellten Polymers, und besonders bevorzugt zwischen 20 und 80%.

[0043] Vor der ersten Stufe der Polymerisation (I) wird bevorzugt eine Vorpolymerisation durchgeführt, in der man Propylen oder seine Mischungen mit einem oder mehr als einem Olefin $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in Gegenwart des in (I) beschriebenen Katalysators in einer Menge zwischen 5 und 500 g/g Katalysator polymerisiert. Die Vorpolymerisation erfolgt bevorzugt in flüssigem Propylen oder in einem inerten Kohlenwasserstoff, beispielsweise Propan, als Lösungsmittel.

[0044] Die erste Stufe der Polymerisation (I) erfolgt bevorzugt in der Gasphase in einem oder mehr als einem Wirbelschichtreaktor, wobei diesem das Vorpolymerisat bevorzugt kontinuierlich zugeführt wird, während rückgeführte Monomere und gegebenenfalls ein Molekulargewichtsregler, ein inertes Gas und eine Alkyl-Al-Verbindung der ersten Stufe der Polymerisation (I) zugeführt werden.

[0045] Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der erste Polymerisationsschritt (I) einen oder mehr als einen Schritt umfassen, so beispielsweise einen Schritt (i) zur Bildung einer kristallinen Polymerkomponente und einen Schritt (ii) zur Bildung einer wenig kristallinen, nichtkristallinen oder elastomeren Polymerkomponente, wobei die Schritte (i) und (ii) in beliebiger Reihenfolge ausgeführt werden können, um ein Blockpolymerisat herzustellen.

[0046] In der Behandlungsstufe (II) wird das in der ersten Polymerisationsstufe (I) erhaltene Produkt in einer beliebigen Reihenfolge

- (a) gegebenenfalls mit einer den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung und
- (b) mit einem Komplex eines späten Übergangsmetalls gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Aktivierungsmittels kontaktiert.

[0047] In Schritt (a) wird das in der ersten Polymerisationsstufe (I) hergestellte poröse Polymer bevorzugt mit einer den in der Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung kontaktiert. Geeignete desaktivierende Verbindungen haben die Formel $\text{R}^{\text{IV}}_{y-1}\text{XH}$, wobei R^{IV} für Wasserstoff oder einen $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest und X für O, N oder S steht und y der Wertigkeit von X entspricht. Nichtlimitierende Beispiele für die genannten desaktivierenden Verbindungen sind Alkohole, Thioalkohole, Mono- und Dialkylamine. Desaktivierende Verbindungen entsprechen bevorzugt der obigen Formel mit X = O.

[0048] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entstammt die desaktivierende Verbindung der Gruppe, bestehend aus H_2O , NH_3 , H_2S , CO, COS, CS_2 , CO_2 und O_2 ; besonders bevorzugt setzt man als Desaktivierungsmittel H_2O ein.

[0049] Das molare Verhältnis zwischen desaktivierender Verbindung und der Verbindung des Übergangsmetalls M^{I} muß eine weitgehende Desaktivierung des in der Stufe (I) eingesetzten Katalysators gewährleisten. Dabei liegt der Quotient aus dem genannten Verhältnis bevorzugt bei mehr als 50, besonders bevorzugt bei mehr als 150 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 250 bis 1000. Die desaktivierende Behandlung (a), bei der die desaktivierende Verbindung mit dem in der ersten Polymerisationsstufe (I) erhaltenen Polymer in Kontakt gebracht wird, kann auf verschiedenste Art und Weise erfolgen. So kann man z. B. das Polymer mit einem die desaktivierende Verbindung in Lösung, Suspension oder Dispersion enthaltenden Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in Kontakt bringen, und zwar über einen Zeitraum von 1 Minute bis zu mehreren Stunden. Als Beispiel für eine Dispersion der desaktivierenden Verbindung in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel sei an-

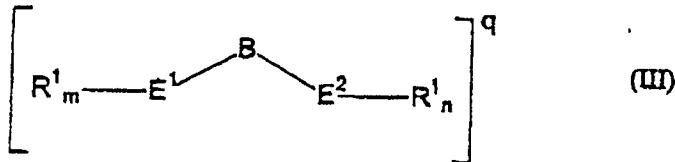
gefeuchtetes Hexan oder Propan genannt.

[0050] Bei der Behandlung (b) wird das in der ersten Stufe der Polymerisation (I) erhaltene und gegebenenfalls gemäß Schritt (a) behandelte Produkt gegebenenfalls in Gegenwart geeigneter Aktivierungsmittel bzw. Aktivatoren mit einem oder mehr als einem Komplex auf Basis eines späten Übergangsmetalls kontaktiert.

[0051] Der genannte Übergangsmetallkomplex entspricht bevorzugt der Formel (I) oder (II):



wobei M ein Metall der Gruppe 8, 9, 10 oder 11 des Periodensystems neuer IUPAC-Notation bedeutet, L für einen zwei- oder dreizähnigen Liganden der Formel (III):



steht, wobei

B für ein gegebenenfalls mindestens ein Atom der Gruppen 13–17 des Periodensystems enthaltendes, E¹ und E² verknüpfendes C₁–C₅₀-Brückenglied steht,

E¹ und E² zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Elemente der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems bedeuten und mit dem Metall M verbunden sind,

die Substituenten R¹ zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁–C₂₀-Alkyl-, C₁–C₂₀-Alkylen-, C₃–C₂₀-Cycloalkyl-, C₆–C₂₀-Aryl-, C₇–C₂₀-Alkylaryl- und C₇–C₂₀-Arylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems (wie B-, Al-, Si-, Ge-, N-, P-, O-, S-, F- und Cl-Atome) enthaltend, ausgewählt sind oder zwei an demselben Atom E¹ oder E² gebundene Substituenten R¹ einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C₄–C₈-Ring mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen bilden,

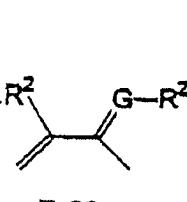
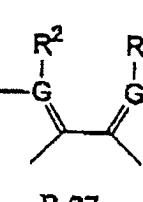
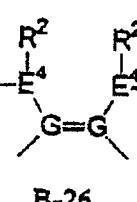
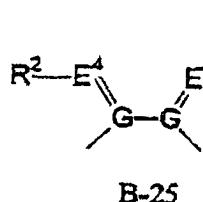
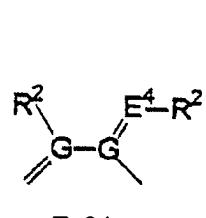
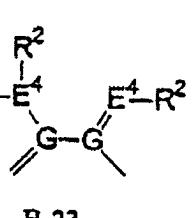
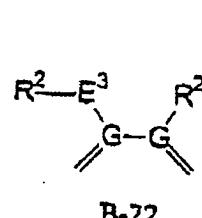
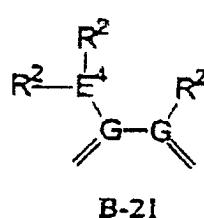
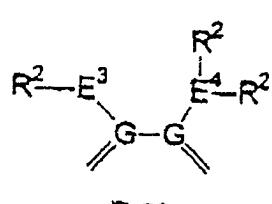
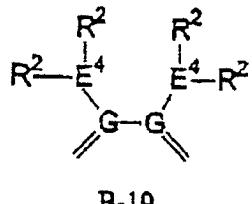
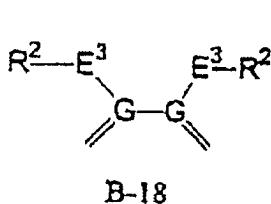
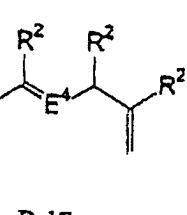
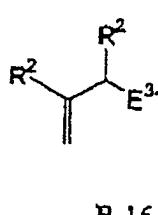
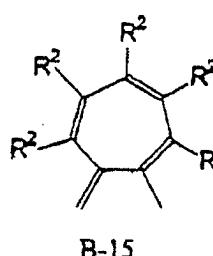
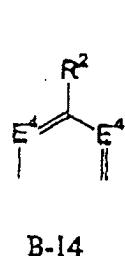
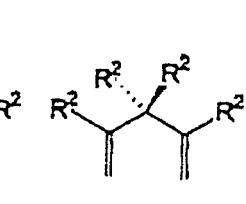
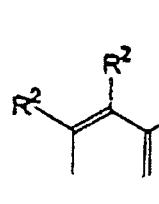
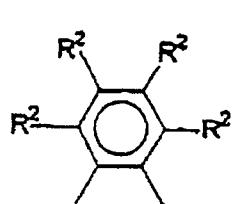
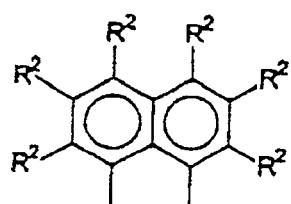
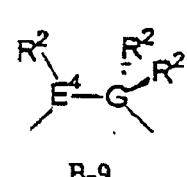
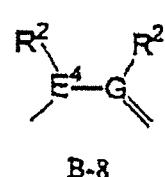
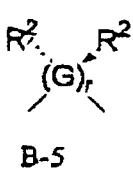
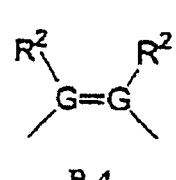
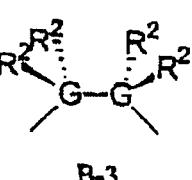
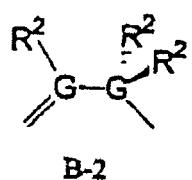
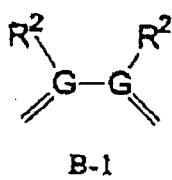
m und n je nach der Wertigkeit von E¹ und E² unabhängig voneinander eine die Valenz von E¹ und E² absättigende Zahl 0, 1 oder 2 bedeuten, q die den Oxidationszustand von MXX_pX'_s oder MA absättigende und die Verbindung (I) oder (II) insgesamt neutral stellende Ladung des zwei- oder dreizähnigen Liganden bedeutet, X zueinander gleich oder voneinander verschiedenen monoanionische Sigma-Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, den Gruppen -R, -OR, -OSO₂CF₃, -OCOR, -SR, -NR₂ und -PR₂, wobei die Substituenten R lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁–C₂₀-Alkyl-, C₃–C₂₀-Cycloalkyl-, C₆–C₂₀-Aryl-, C₇–C₂₀-Alkylaryl- oder C₃–C₂₀-Arylalkylreste, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems neuer IUPAC-Notation wie B-, N-, P-, Al-, Si-, Ge-, O-, S- und F-Atome enthaltend, bedeuten, bedeuten, oder zwei X einen 3 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Metallacyclusring bilden, wobei die Substituenten X bevorzugt gleich sind,

X' ein koordinierender Ligand, ausgewählt unter Monoolefinen und neutralen Lewis-Basen, bedeutet, wobei das koordinierende Atom N, P, O oder S ist,

p eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, die die fertige Verbindung (I) oder (II) insgesamt neutral stellt,

s einen Wert von 0 bis 3 bedeutet und A für eine π-Allyl- oder eine π-Benzylgruppe steht.

[0052] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht das Brückenglied B einer Strukturformel aus der Gruppe:



wobei G ein Element der Gruppe 14 des Periodensystems bedeutet und bevorzugt C, Si oder Ge ist, r eine

ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, E³ ein Element der Gruppe 16 und E⁴ ein Element der Gruppe 13 oder 15 des Periodensystems bedeuten,

die Substituenten R² zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Alkoxy-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- und C₇-C₂₀-Arylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13-17 des Periodensystems (wie B-, Al-, Si-, Ge-, N-, P-, O-, S-, F- und Cl-Atome) enthaltend, ausgewählt sind oder zwei Substituenten R² einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C₄-C₈-Ring mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein gegebenenfalls ein oder mehrere Elemente der Gruppe 13-16 enthaltendes polycyclisches Ring- system bilden, ein Substituent R¹ und ein Substituent R² einen substituierten oder unsubstituierten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C₄-C₈-Ring mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrere Elemente der Gruppe 13-16 enthält, bilden können.

[0053] In dem zwei- oder dreizähnigen Liganden L der Formel (III) gehören E¹ und E² zur Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems und sind bevorzugt unter N, P, O und S ausgewählt.

[0054] In den Verbindungen eines späten Übergangsmetalls der Formel (I) oder (II) stehen für die zueinander gleichen oder voneinander verschiedenen Substituenten R¹ bevorzugt sterisch anspruchsvolle Gruppen, besonders bevorzugt C₆-C₂₀-Arylgruppen und ganz besonders bevorzugt in 2- und 6-Stellung mit einer C₁-C₁₀-Alkylgruppe substituierte C₆-C₂₀-Arylgruppen. Für die Substituenten X stehen bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Cl, Br oder I; p ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

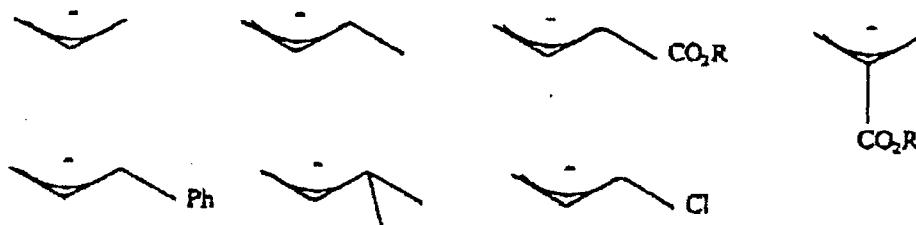
[0055] Eine für X' stehende neutrale Lewisbase mit N, P, O oder S als koordinierendem Atom entstammt bevorzugt der Gruppe, bestehend aus Phosphinen, Aminen, Pyridinen, Nitrilen, Sulfiden und Ethern, und besonders bevorzugt der Gruppe, bestehend aus Triphenylphosphin, Tri(C₁-C₆-Alkyl)phosphinen, Tricycloalkylphosphinen, Diphenylalkylphosphinen, Dialkylphenylphosphinen, Triphenoxyphosphinen, Pyridin, Di(C₁₋₃-alkyl)ether, Tetrahydrofuran und Nitrilen, insbesondere Acetonitril.

[0056] Steht für X' ein Monoolefin, so handelt es sich dabei um eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einer C-C-Doppelbindung und 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und bevorzugt um ein substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₆-Alken.

[0057] Die Variable s ist bevorzugt 0 oder 1.

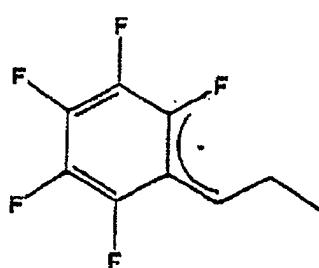
[0058] A ist π-Allyl oder eine π-Benzylgruppe.

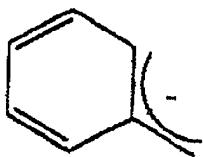
[0059] Unter einer π-Allylgruppe ist ein monoanionischer Ligand mit 3, an einem zentralen Metall η³-gebundenen, benachbarten sp²-Kohlenstoffatomen zu verstehen. Die drei sp²-Kohlenstoffatome können mit anderen Kohlenwasserstoffgruppen oder funktionalen Gruppen substituiert sein. Zu typischen π-Allylgruppen zählen:



wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht.

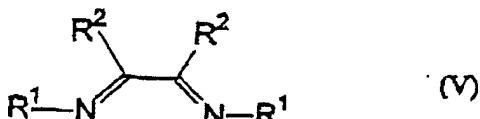
[0060] Unter einer π-Benzylgruppe ist ein π-Allylligand zu verstehen, bei dem zwei der sp²-Kohlenstoffatome zu einem aromatischen Ring gehören. Zu typischen π-Benzylgruppen zählen:





und

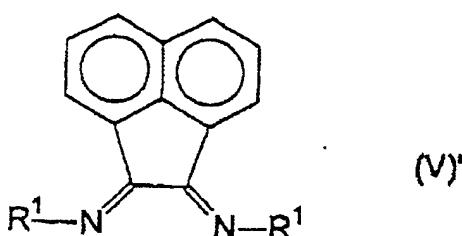
[0061] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand der Formel (III) zweizähnig: das Brückenglied B entspricht der Strukturformel B-1, in der G für C, E¹ und E² für N stehen und m und n 1 und q 0 bedeuten, wobei der neutrale zweizähnige Ligand der Formel (V) entspricht:



wobei R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben.

[0062] In der Formel (V) sind die Substituenten R² bevorzugt zueinander gleich und entstammen der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und Benzyl, oder sie bilden zusammen ein mono- oder polycyclisches Ringsystem.

[0063] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden die beiden Substituenten R² der Formel (V) eine Acenaphthenchinongruppe, so daß der entsprechende Ligand der Formel (V)' gehorcht:



wobei R¹ die obengenannte Bedeutung hat.

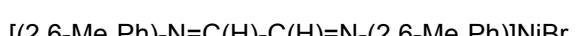
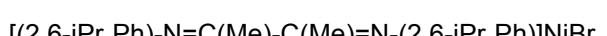
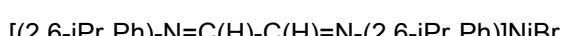
[0064] In der Formel (V) sind die Substituenten R¹ bevorzugt C₆-C₂₀-Arylgruppen, gegebenenfalls in den Positionen 2 und 6 mit einer C₁-C₁₀-Alkylgruppe substituiert; nach bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist R¹ unter Phenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl ausgewählt.

[0065] Wird bei der Herstellung von hochmolekularen Polymeraten ein Katalysatorsystem mit einem Übergangsmetallkomplex aus (V) eingesetzt, ist R¹ bevorzugt in den Positionen 2 und 6 und gegebenenfalls in der Position 4 mit Aryl substituiert. Zu geeigneten Substituenten zählen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie Halo wie Chloro. Das Molekulargewicht des hergestellten Polymers läßt sich zu einem gewissen Grade über die Art etwaiger Substitution in den Positionen 2 und/oder 6 regeln.

[0066] Entspricht der Ligand L der Formel (V), so gehört M bevorzugt zur Gruppe 10 des Periodensystems der Elemente und hat besonders bevorzugt die Bedeutung Ni oder Pd; entspricht die Übergangsmetallverbindung der Formel (I), so stehen die Reste X bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I, p bevorzugt für 2 oder 3 und s bevorzugt für 0.

[0067] Die Liganden der Formel (V) und die entsprechenden Komplexe mit späten Übergangsmetallen können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 96/23010.

[0068] Beispielhaft seien im folgenden bevorzugte Verbindungen von späten Übergangsmetallen der Formel (I) genannt, in der der zweizähnige Ligand L der Formel (V) entspricht:



$(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})\text{-N=C(An)-C(An)=N-(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})}\text{]NiBr}_2$

$[(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})\text{-N=C(An)-C(An)=N-(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})}\text{]Ni(OOCCF(CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7)_2$

$[(2,6\text{-Et-6-Me-Ph})\text{-N=C(An)-C(An)=N-(2-Et-6-Me-Ph)}\text{]NiBr}_2$

$[(2\text{-CF}_3\text{-6-Me-Ph})\text{-N=C(An)-C(An)=N-(2-CF}_3\text{-6-Me-Ph)}\text{]NiBr}_2$

$[(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N=C(H)-C(H)=N-(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})}\text{]NiBr}_2$

$[(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N=(Me)-C(Me)=N-(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})}\text{]NiBr}_2$

$[(24,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})}\text{]NiBr}_2$

$[(2,6\text{-Cl}_2\text{-4-MeO-Ph})\text{-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6\text{-Cl}_2\text{-4-MeO-Ph})}\text{]NiBr}_2$

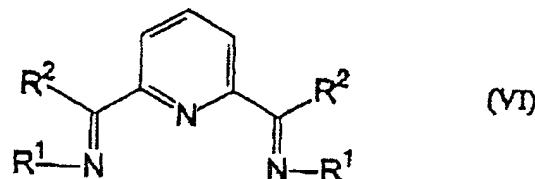
$[(2\text{-Cl-4,6-Me}_2\text{-Ph})\text{-N=C(Me)-C(Me)=N-(2-Cl-4,6-Me}_2\text{-Ph)}\text{]NiBr}_2$

$[(2\text{-Cl-4,6-Me}_2\text{-Ph})\text{-N=(An)-C(An)=N-(2-Cl-4,6-Me}_2\text{-Ph)}\text{]NiBr}_2$

$[(2,6\text{-Me}_2\text{-4-tBu-Ph})\text{-N=C(An)-C(An)=N-(2,6\text{-Me}_2\text{-4-tBu-Ph})}\text{[NiBr}_2$

oder die entsprechenden Komplexe LNiCl_2 , LNiMe_2 , LNiBrCl oder LNiBrMe , wobei L einem der obengenannten Liganden entspricht und An = Acenaphthochinon, Me = Methyl, iPr = Isopropyl, tBu = tert.-Butyl und Ph = Phenyl sind.

[0069] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand der Formel (III) dreizähnig, entspricht B der Struktur B-17, wobei E⁴ für N, E¹ und E² für N, m und n für 1 und q für 0 stehen, wobei der besagte neutrale dreizähnige Ligand der Formel (VI) entspricht:



wobei die Gruppen R¹ und R², die zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, die obengenannte Bedeutung haben.

[0070] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der dreizähnige Ligand der Formel (VI) Substituenten R² mit der Bedeutung Wasserstoff oder Methyl und Substituenten R¹ mit der Bedeutung Arylringe.

[0071] Wird bei der Herstellung von hochmolekularen Polymerisaten ein Katalysatorsystem mit einem Übergangsmetallkomplex aus (VI) eingesetzt, ist R¹ bevorzugt in den Positionen 2 und 6 und gegebenenfalls in der Position 4 mit Aryl substituiert. Zu geeigneten Substituenten zählen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie Halo wie Chloro. Das Molekulargewicht des hergestellten Polymers lässt sich zu einem gewissen Grade über die Art etwaiger Substitution in den Positionen 2 und/oder 6 regeln.

[0072] Entspricht der dreizähnige Ligand der Formel (VI), so gehört das Metall M bevorzugt zur Gruppe 8 oder 9 des Periodensystems und bedeutet besonders bevorzugt Fe oder Co; hat die Übergangsmetallverbindung die Formel (I), so sind die Reste X, die zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I, p bevorzugt 2 oder 3 und s bevorzugt 0.

[0073] Die Liganden der Formel (VI) und die entsprechenden Komplexe mit späten Übergangsmetallen können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, so z. B. gemäß den internationalen Patentanmeldungen WO 98/27124 und WO 98/30612.

[0074] Beispiellohaft seien im folgenden bevorzugte Verbindungen von späten Übergangsmetallen der Formel (I) genannt, in der der Ligand L der Formel (VI) entspricht:

$\{2,6\text{-}[(2,6\text{-iPr}_2\text{Ph})\text{-N=C(Me)}]\text{Pyridyl}\}\text{FeBr}_2$

$\{2,6\text{-}[(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})\text{-N=C(Me)}]\text{Pyridyl}\}\text{FeBr}_2$

$\{2,6\text{-}[(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N=C(Me)}]\text{Pyridyl}\}\text{FeBr}_2$

{2,6-[$(2,6\text{-iPr}_2\text{Ph})\text{-N=C(Me)}$]Pyridyl}CoBr₂

{2,6-[$(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})\text{-N=C(Me)}$]Pyridyl}CoBr₂

{2,6-[$(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N=C(Me)}$]Pyridyl}CoBr₂

{2,6-[$(2,6\text{-iPr}_2\text{Ph})\text{-N=C(Me)}$]Pyridyl}FeBr₃

{2,6-[$(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})\text{-N=C(Me)}$]Pyridyl}FeBr₃

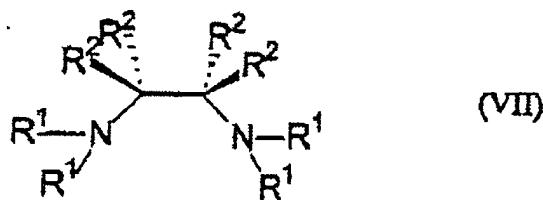
{2,6-[$(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N=C(Me)}$]Pyridyl}FeBr₃

{2,6-[$(2,6\text{-iPr}_2\text{Ph})\text{-N=C(Me)}$]CoBr₃

{2,6-[$(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})\text{-N=C(Me)}$]CoBr₃

{2,6-[$(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N=C(Me)}$]CoBr₃

oder die entsprechenden Chloridkomplexe (LFeCl₂, LCoCl₂, LFeCl₃ oder LCoCl₃, wobei L für einen der oben genannten Liganden steht) oder Methylkomplexe, wobei Me = Methyl, iPr = Isopropyl und Ph = Phenyl sind.
[0075] Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand der Formel (III) zweizähnig: das Brückenglied B entspricht der Strukturformel B-3, wobei G für C, E¹ und E² für N, m und n für 2 und q für 0 stehen; der genannte neutrale zweizähnige Ligand hat die Formel (VII)



wobei R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben.

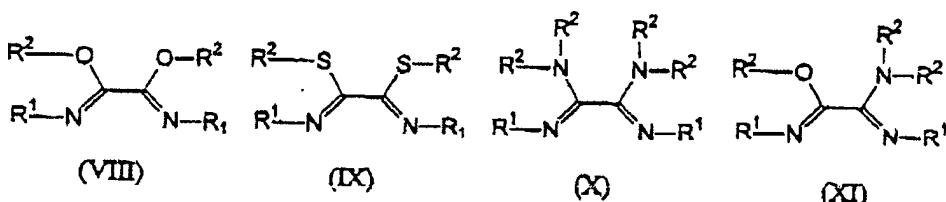
[0076] Für mindestens einen der jeweils an einem N-Atom stehenden Substituenten R¹ steht bevorzugt ein Arylring, besonders bevorzugt mit Substitution in den Positionen 2 und 6; nach bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung entstammt mindestens einer der jeweils an einem N-Atom stehenden Substituenten R¹ der Gruppe, bestehend aus Phenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl. Der übrige N-gebundene Ligand R¹ bedeutet bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

[0077] Die Substituenten R² sind bevorzugt zueinander gleich und entstammen der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl und Phenyl, oder jeweils zwei bilden zusammen ein mono- oder polycyclisches Ringsystem, gegebenenfalls ein oder mehr als ein Element der Gruppen 13–16 enthaltend.

[0078] Entspricht der zweizähnige Ligand der Formel (VII), so gehört M bevorzugt zur Gruppe 10 und hat besonders bevorzugt die Bedeutung Ni oder Pd; hat die Übergangsmetallverbindung die Formel (I), so sind die Reste X bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I, p bevorzugt 2 oder 3 und s bevorzugt 0.

[0079] Die Liganden der Formel (VII) und die entsprechenden Komplexe mit späten Übergangsmetallen können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 97/02298.

[0080] Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand der Formel (III) zweizähnig und das Brückenglied B entspricht der Strukturformel B-18, B-19 oder B-20, wobei G für C und E¹ und E² für N stehen und m und n 1 und q 0 bedeuten; die genannten neutralen zweizähnigen Liganden haben die Formeln (VI)–(XI):



wobei R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben.

[0081] Für den Substituenten R¹ stehen bevorzugt Arylgruppen, besonders bevorzugt substituiert in den Positionen 2 und 6; nach bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung entstammt R¹ der Gruppe, bestehend

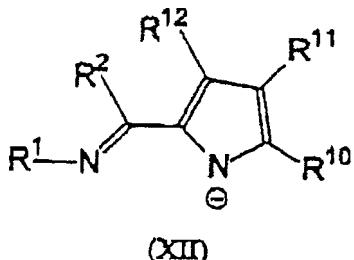
aus Phenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl.

[0082] Die Substituenten R² sind bevorzugt zueinander gleich und entstammen der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl oder Phenyl, oder jeweils zwei bilden zusammen ein mono- oder polycyclisches Ringsystem, gegebenenfalls ein oder mehr als ein Element der Gruppe 13–16 enthaltend; oder ein Substituent R¹ und ein Substituent R² bilden zusammen ein mono- oder polycyclisches Ringsystem, gegebenenfalls ein oder mehr als ein Element der Gruppe 13–16 enthaltend.

[0083] Entspricht der zweizähnige Ligand einer der Formeln (VIII)–(XI), so gehört M bevorzugt zur Gruppe 10 und hat besonders bevorzugt die Bedeutung Ni(II) oder Pd(II); hat die Übergangsmetallverbindung die Formel (I), so sind die Reste X bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I, p bevorzugt 2 oder 3 und s bevorzugt 0.

[0084] Die Liganden der Formeln (VIII)–(XI) und die entsprechenden Komplexe mit späten Übergangsmetallen können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, so z. B. gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 98/40374.

[0085] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand der Formel (III) zweizähnig und entspricht B der Struktur B-28, wobei G für C und E¹ und E² für N stehen, ein Substituent R¹ und ein Substituent R² einen substituierten Ring bilden, m und n 1 und q –1 bedeuten; der genannte anionische zweizähnige Ligand hat die Formel (XII):



wobei R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben und R¹⁰–R¹² zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁–C₂₀-Alkyl-, C₃–C₂₀-Cycloalkyl-, C₆–C₂₀-Aryl-, C₇–C₂₀-Alkylaryl- und C₇–C₂₀-Arylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente (wie B-, Al-, Si-, Ge-, N-, P-, O-, S-, F- und Cl-Atome) enthaltend, ausgewählt sind oder zwei benachbarte Substituenten R¹⁰–R¹² einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C₄–C₈-Ring mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden.

[0086] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in dem zweizähnigen Liganden der Formel (XII) der Substituent R² Wasserstoff oder Methyl, die Substituenten R¹ und R¹⁰ sterisch anspruchsvolle Gruppen, bevorzugt Aryringe (besonders bevorzugt mit verzweigten C₃–C₃₀-Alkylgruppen als Substituenten in den Positionen 2 und 6) oder tertiäre C₃–C₆-Alkylgruppen und die Substituenten R¹¹ und R¹² bevorzugt Wasserstoff oder Methyl.

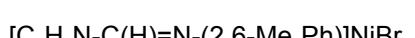
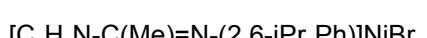
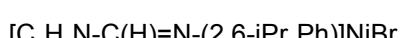
[0087] Werden die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme bei der Herstellung von hochmolekularen Polymerisaten mit wenigen Verzweigungen eingesetzt, so stehen für R¹ und R¹⁰ bevorzugt Aryringe mit verzweigten C₃–C₁₀-Alkylgruppen als Substituenten in den Positionen 2 und 6, wobei ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom an die Phenylgruppe gebunden ist.

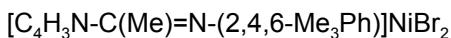
[0088] Werden die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme bei der Herstellung von niedermolekularen Polymeren oder Oligomeren eingesetzt, sind R¹ und R¹⁰ bevorzugt in den Positionen 2 und 6 mit einer linearen oder verzweigten C¹–C¹⁰-R¹kylgruppe substituierte Aryringe, wobei die Phenylgruppe mit einem primären Kohlenstoffatom verbunden ist.

[0089] Entspricht der zweizähnige Ligand der Formel (XII), so ist das Metall M bevorzugt Fe, Co, Rh, Ni oder Pd; hat die Übergangsmetallverbindung die Formel (I), so bedeuten die Reste X, die zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I, p bevorzugt 2 oder 3 und s bevorzugt 0.

[0090] Die Liganden der Formel (XII) und die entsprechenden Komplexe mit späten Übergangsmetallen können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, so z. B. gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 98/42665.

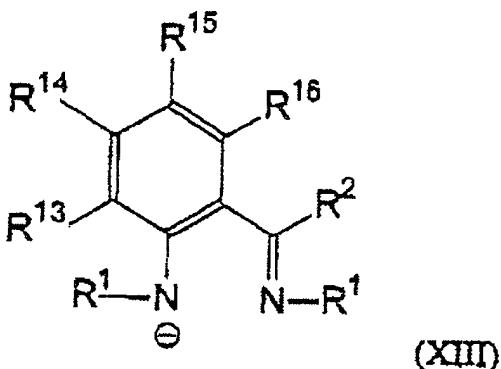
[0091] Beispielhaft seien im folgenden bevorzugte Verbindungen von späten Übergangsmetallen der Formel (I) genannt, in der der Ligand L der Formel (XII) entspricht:





oder die entsprechenden Dichlorid-, Dimethyl-, Monochlorid- oder Monomethylkomplexe, wobei Me = Methyl, Pr = Isopropyl und Ph = Phenyl sind.

[0092] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand der Formel (III) zweizählig, entspricht B der Struktur B-12, wobei zwei zueinander vicinal stehende Substituenten R² einen aromatischen Ring bilden, bedeuten E¹ und E² N, m und n 1 und q –1, wobei der genannte anionische zweizähnige Ligand der Formel (XIII) entspricht:



wobei R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben, die Substituenten R¹⁴ und R¹⁶ zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- und C₇-C₂₀-Arylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente (wie z. B. B-, Al-, Si-, Ge-, N-, P-, O-, S-, F- und Cl-Atome) enthaltend, ausgewählt sind,

die Substituenten R¹³ und R¹⁵ zueinander gleich oder voneinander verschieden die gleiche Bedeutung wie die Substituenten R¹⁴ und R¹⁶ haben und gegebenenfalls mit einem benachbarten Substituenten R¹⁴ oder R¹⁶ einen gesättigten oder ungesättigten oder aromatischen C₉-C₈-Ring bilden oder elektronenziehende Gruppen darstellen.

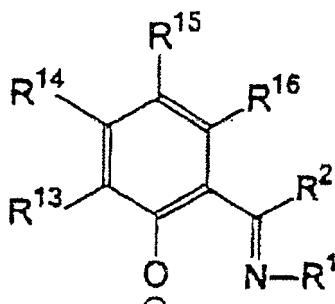
[0093] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in dem zweizähnigen Liganden der Formel (XIII) die Substituenten R¹ sterisch anspruchsvolle Gruppen, bevorzugt Arylringe (besonders bevorzugt mit verzweigten C₃-C₃₀-Alkylgruppen als Substituenten in den Positionen 2 und 6) oder tertiäre C₃-C₆-Alkylgruppen, der Substituent R² Wasserstoff oder Methyl, die Substituenten R¹⁴ und R¹⁶ Wasserstoff oder Methyl, der Substituent R¹³ eine sterisch anspruchsvolle Gruppe, bevorzugt ein Arylring (besonders bevorzugt mit verzweigten C₃-C₃₀-Alkylgruppen als Substituenten in den Positionen 2 und 6) oder eine tertiäre C₃-C₆-Alkylgruppe oder -NO₂, Cl oder Br und R¹⁵ eine elektronenziehende Gruppe aus der Reihe -NO₂, Cl, Br, I, -CF₃, -SO₃⁻, -SO₂R und -COO⁻.

[0094] Werden die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme bei der Herstellung von hochmolekularen Polymeren eingesetzt, so sind die Substituenten R¹ bevorzugt mit einer verzweigten C₃-C₃₀-Alkylgruppe in den Positionen 2 und 6 substituierte Arylgruppen, wobei besonders bevorzugt die Phenylgruppe mit einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom gebunden ist.

[0095] Entspricht der zweizähnige Ligand der Formel (XIII), so steht für das Metall M bevorzugt Fe, Co, Ni oder Pd; hat die Übergangsmetallverbindung die Formel (I), sind die Reste X, die zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I, p bevorzugt 2 oder 3 und s bevorzugt 0.

[0096] Die Liganden der Formel (XIII) und die entsprechenden Komplexe mit späten Übergangsmetallen können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, so z. B. gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 98/42664.

[0097] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand der Formel (III) zweizählig, entspricht das Brückenglied B der Strukturformel B-12, wobei zwei zueinander vicinal stehende Substituenten R² einen aromatischen Ring bilden, bedeuten E¹ O, E² N, m = 0, n = 1 und q –1, wobei der genannte anionische zweizähnige Ligand der Formel (XIV) entspricht:



(XIV)

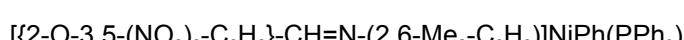
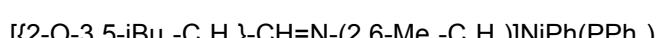
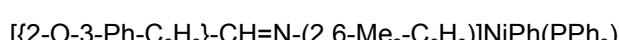
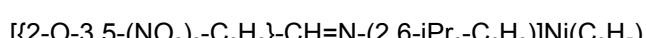
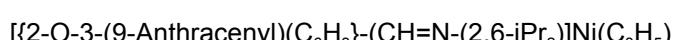
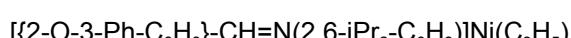
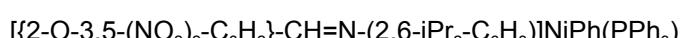
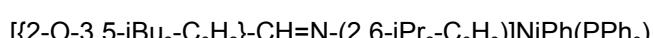
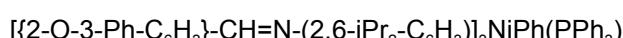
wobei R¹ für eine sterisch anspruchsvolle Gruppe, bevorzugt Aryl (besonders bevorzugt mit einem unter Halogen und linearen oder verzweigten C₁-C₂O-Alkylgruppen ausgewählten Substituenten in den Positionen 2, 6 und/oder 4) oder eine tertiäre C₃-C₆-Alkylgruppe, der Substituent R² für Wasserstoff oder Methyl, die Substituenten R¹⁴ und R¹⁶ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy stehen, der Substituent R¹³ für eine sterisch anspruchsvolle Gruppe, bevorzugt einen Arylring (besonders bevorzugt mit verzweigten C₃-C₃₀-Alkylgruppen in den Positionen 2 und 6) oder eine tertiäre C₃-C₆-Alkylgruppe, -NO₂ oder Halogen (bevorzugt Cl, Br oder I) sowie R¹⁵ für eine sterisch anspruchsvolle Gruppe (bevorzugt mit Aryl oder einer tertiären C₃-C₆-Alkylgruppe als Substituent) oder eine elektronenziehende Gruppe aus der Reihe -NO₂, Halogeno (bevorzugt Cl, Br und I), -CF₃, -SO₃, -SO₂R und -COO⁻, stehen.

[0098] Werden die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme bei der Herstellung von hochmolekularen Polymeren eingesetzt, so bedeutet R¹ bevorzugt eine Arylgruppe mit einer verzweigten C₃-C₂₀-Alkylgruppe in den Positionen 2 und 6, wobei die Phenylgruppe bevorzugt mit einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom verbunden ist.

[0099] Entspricht der zweizähnige Ligand der Formel (XIV), so gehört das Metall bevorzugt zur Gruppe 10 des Periodensystems und hat besonders bevorzugt die Bedeutung Ni; hat die Übergangsmetallverbindung die Formel (I), so bedeuten die Reste X, die zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Allyl, Cl, Br oder I, p bevorzugt 1 und s bevorzugt 1; hat die Übergangsmetallverbindung die Formel (II), so bedeutet A bevorzugt ein lineares oder verzweigtes C₃-C₅-Allyl und besonders bevorzugt Allyl (C₃) an sich.

[0100] Die Liganden der Formel (XIV) und die entsprechenden Komplexe mit späten Übergangsmetallen können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, so z. B. gemäß den internationalen Patentanmeldungen WO 98/30609 und WO 98/42664.

[0101] Beispielhaft seien im folgenden bevorzugte Verbindungen von späten Übergangsmetallen der Formel (I) genannt, in der der zweizähnige Ligand L der Formel (XIV) entspricht:



[{2-O-3-Ph-C₆H₅}-CH=N-(2,6-Me₂C₆H₃)]Ni(C₃H₅)

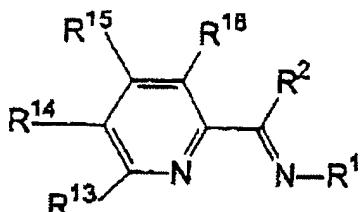
[{2-O-3-(9-Anthracyl)C₆H₅}-CH=N-(2,6-Me₂-C₆H₃)]Ni(C₃H₅)

[{2-O-3,5-iBu₂-C₆H₂}-CH=N-(2,6-Me₂-C₆H₃)]Ni(C₃H₅)

[{2-O-3,5-(NO₂)₂-C₆H₂}-CH=N-(2,6-Me₂-C₆H₃)]Ni(C₃H₅)

wobei Me = Methyl, iPr = Isopropyl, tBu = tert.-Butyl und Ph = Phenyl sind.

[0102] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand der Formel (III) zweizähnig, entspricht das Brückenglied B der Strukturformel B-1, bilden ein Substituent R¹ und ein Substituent R² einen aromatischen Ring, bedeuten E¹ und E² N, m und n 1 und q 0, wobei der genannte neutrale zweizähnige Ligand der Formel (XV) entspricht:



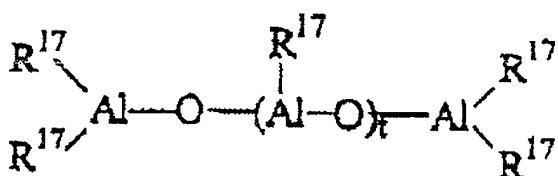
(XV)

wobei R¹, R² und R¹³-R¹⁶ die in Zusammenhang mit der Formel (XIII) genannte Bedeutung haben. Entspricht der zweizähnige Ligand der Formel (XV), gehört das Metall M bevorzugt zur Gruppe 10 des Periodensystems und hat besonders bevorzugt die Bedeutung Ni oder Pd; hat die Übergangsmetallverbindung die Formel (I), so bedeuten die Reste X, die zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I, p bevorzugt 2 oder 3 und s bevorzugt 0.

[0103] Die Liganden der Formel (XV) und die entsprechenden Komplexe mit späten Übergangsmetallen können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, so z. B. gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 98/49208.

[0104] Bei der Behandlung (b) im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt eine Kontaktierung des in der ersten Stufe der Polymerisation (I) erhaltenen Produkts mit einem oder mehr als einem Komplex auf Basis eines späten Übergangsmetalls gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Aktivierungsmittels.

[0105] Als Aktivierungsmittel wählt man bevorzugt ein Alumoxan und/oder eine zur Bildung eines Alkylmetallationsfähige Verbindung. Geeignete Aktivierungsmittel sind lineare Alumoxane der Formel:



wobei die Substituenten R¹⁷ zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- und C₇-C₂₀-Arylalkylresten, gegebenenfalls Si- oder Ge-Atome enthaltend, ausgewählt sind und t eine ganze Zahl von 0 bis 40 bedeutet und R¹⁷ die obengenannte Bedeutung hat, oder cyclische Alumoxane der Formel



wobei t eine ganze Zahl von 2 bis 40 bedeutet und R¹⁷ die obengenannte Bedeutung hat.

[0106] Als in dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem als aktivierend wirkende Cokatalysatoren geeignete Alumoxane sind Methylalumoxan (MAO), 2,4,4-Trimethylpentylalumoxan (TIOAO), 2-Methylpentylalumoxan und 2,3-Dimethylbutylalumoxan. Man kann auch Mischungen verschiedener Alumoxane einsetzen.

[0107] In den erfindungsgemäßen Katalysatoren als Komponente (B) geeignete aktivierend wirkende Cokatalysatoren sind auch das Umsetzungsprodukt zwischen Wasser und einer metallorganischen Aluminiumverbindung; besonders geeignet sind die metallorganischen Aluminiumverbindungen gemäß der europäischen

Patentanmeldung EP 0 575 875 (Formel (II)) und gemäß den internationalen Patentanmeldungen WO 96/02580 (Formel (II)), WO 99/21899 (Formel (II)) und gemäß der europäischen Patentanmeldung Nr. 99203110.4 (Formel (II)). Nichtlimitierende Beispiele für metallorganische Aluminiumverbindungen sind:

Tris(methyl)aluminium
Tris(isobutyl)aluminium
Tris(2,4,4-trimethylpentyl)aluminium
Bis(isobutyl)aluminiumhydrid
Bis(2,4,4-trimethylpentyl)aluminiumhydrid
Isobutyl-bis(2,4,4-trimethylpentyl)aluminium
Tris(2,3-dimethylhexyl)aluminium
Tris(2,3,3-trimethylbutyl)aluminium
Tris(2,3-dimethylbutyl)aluminium
Tris(2,3-dimethylpentyl)aluminium
Tris(2-methyl-3-ethylpentyl)aluminium
Tris(2-ethyl-3-methylbutyl)aluminium
Tris(2-ethyl-3-methylpentyl)aluminium
Tris(2-isopropyl-3-methylbutyl)aluminium
Tris(2,4-dimethylheptyl)aluminium
Tris(2-phenylpropyl)aluminium
Tris[2-(4-fluorophenyl)propyl]aluminium
Tris[2-(4-chlorophenyl)propyl]aluminium
Tris[2-(3-isopropylphenyl)propyl]aluminium
Tris(2-phenylbutyl)aluminium
Tris(3-methyl-2-phenylbutyl)aluminium
Tris(2-phenylpentyl)aluminium
Tris[2-(pentafluorophenyl)propyl]aluminium
Tris[2,2-diphenylethyl]aluminium und
Tris[2-phenyl-2-methylpropyl]aluminium.

[0108] Man kann auch Mischungen verschiedener metallorganischer Aluminiumverbindungen und/oder Alumoxane einsetzen.

[0109] Dabei liegt das Molverhältnis zwischen Aluminium und dem Metall M der verbrückten Metallocenverbindung bevorzugt zwischen 10 : 1 und 50000 : 1 und besonders bevorzugt zwischen 100 : 1 und 4000 : 1.

[0110] In dem erfindungsgemäßen Verfahren als Aktivierungsmittel geeignete Alumoxane sind ferner Alkylhalogenaluminoxane gemäß der vorläufigen US-Anmeldung Nr. 60/104181 und insbesondere 1,3-Dichlor-1,3-diethyldialuminoxan $[\text{EtAlCl}]_2\text{O}$ und 1,3-Dichlor-1,3-diisobutylaluminoxan $[\text{iBuAlCl}]_2\text{O}$.

[0111] Bei dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem kommt als aktivierend wirkender Cokatalysator (B) eine zur Bildung eines Alkylmetallocenkations fähige Verbindung in Betracht; bevorzugte Verbindungen entsprechen der Formel Y^+Z^- , wobei Y^+ für eine protonenliefernde und mit einem Substituenten X der Metallocenverbindung der Formel (I) irreversibel reaktionsfähige Brönstedssäure und Z^- für ein kompatibles nichtkoordinierendes Anion, das die bei der Reaktion der beiden Verbindungen stehende katalytisch aktive Spezies stabilisiert und durch ein Olefinsubstrat verdrängbar labil ist, steht. Bevorzugt besteht das Anion Z^- aus mindestens einem Boratom. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Anion Z^- um ein Anion der Formel $\text{BAr}_4(\text{--})$, wobei die Substituenten Ar zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Arylsubstituenten wie Phenyl, Pentafluorphenyl oder Bis(trifluormethyl)phenyl bedeuten. Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist besonders bevorzugt. Als nichtkoordinierende Anionen Z^- können ferner SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , Trifluormethansulfonat und p-Toluolsulfonat in Frage kommen. Zweckmäßigerweise kommen auch neutrale Lewissäuren wie BAr_3 , SbF_5 und BF_3 in Betracht.

[0112] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des mehrstufigen Verfahrens gemäß der Erfindung wird das in der ersten Polymerisationsstufe (I) erhaltene Produkt in der Behandlungsstufe (II) in der folgenden Reihenfolge:

- (a) zunächst mit einer den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung und
- (b) anschließend mit einem Komplex eines späten Übergangsmetalls gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Aktivierungsmittels kontaktiert.

[0113] Bevorzugt wird vor Schritt (b) ein etwaiger Überschuß der desaktivierenden Verbindung nach im Stand der Technik bekannten Verfahren entfernt.

[0114] Schritt (b) kann vorteilhafterweise dadurch erfolgen, daß man das in der ersten Stufe der Polymerisation (I) hergestellte Polymer, gegebenenfalls gemäß Schritt (a) desaktiviert, mit einer Lösung mindestens einer Verbindung eines späten Übergangsmetalls in einem Lösungsmittel, bevorzugt einem unter Benzol, Toluol, Heptan, Hexan, Propan und deren Mischungen ausgewählten Wasserstofflösungsmittel, kontaktiert, wobei in

der Lösung ein geeignetes Raktivierungsmittel gemäß den obigen Angaben gelöst sein kann.

[0115] Zur Durchführung der Behandlung (b) kann man das aus Stufe (I) erhaltene Polymer gegebenenfalls nach der desaktivierenden Behandlung (a) in einem die aufgelöste Verbindung eines späten Übergangsmetalls und gegebenenfalls ein geeignetes Aktivierungsmittel enthaltenden Kohlenwasserstofflösungsmittel suspendieren, wobei man in der Regel bei einer Temperatur zwischen 0 und 100°C und bevorzugt zwischen 10 und 60°C arbeitet, und das Lösungsmittel nach Ende der Behandlung wieder entfernt. Alternativ dazu kann man das aus Stufe (I) erhaltene Polymer auch trocken mit einer Lösung des Komplexes eines späten Übergangsmetalls in Kontakt bringen, die die zur Löslichmachung der Verbindung und zur Benetzung des Polymers ausreichende kleinstmögliche Menge an Lösungsmittel enthält.

[0116] Erfolgt die desaktivierende Behandlung (a) erst nach der Behandlung (b), muß durch das desaktivierend wirkende Mittel eine selektive Desaktivierung der in der ersten Polymerisationsstufe (I) eingesetzten Katalysatoren erfolgen, bei der die katalytische Aktivität des in der zweiten Polymerisationsstufe (III) eingesetzten Katalysators auf Basis eines späten Übergangsmetalls nicht negativ beeinflußt wird.

[0117] Die Stufe (b) kann auch in der Gasphase eines Schlaufenreaktors erfolgen, wobei das in der ersten Stufe der Polymerisation hergestellte Polymer in einem Inertgasstrom umläuft. Dabei können Lösungen der desaktivierend wirkenden Verbindung und des Komplexes auf Basis eines späten Übergangsmetalls beispielsweise mit Hilfe eines Sprühgeräts nacheinander dem Schlaufenreaktor in der Gasphase zugeführt werden, wobei man zum Ende der Behandlung ein freifließendes Produkt erhält.

[0118] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Katalysatorkomponente zur Polymerisation von Olefinen, zumindest teilweise bestehend aus einem auf einem polymeren porösen Träger mit einer als Hohlraumanteil ausgedrückten Porosität von mehr als 5% geträgerten Komplex eines späten Übergangsmetalls, die sich zum Einsatz in einem Verfahren zur Polymerisation von Olefinen eignet.

[0119] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ferner die Bereitstellung einer Katalysatorkomponente, zumindest teilweise bestehend aus einem auf einem polymeren porösen Träger mit einer als Hohlraumanteil ausgedrückten Porosität von mehr als 5% geträgerten Komplex eines späten Übergangsmetalls, erhältlich nach einem Verfahren, bei dem man

(I) in einer Polymerisationsstufe mindestens ein Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_{1-\text{C}_{10}}$ -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest steht, in Gegenwart eines Katalysators, zumindest teilweise bestehend aus dem Umsetzungsprodukt aus mindestens einer Alkylaluminiumverbindung und einer Feststoffkomponente, zumindest teilweise bestehend aus mindestens einer Verbindung eines unter Ti und V ausgewählten Übergangsmetalls M^{l} , die keine $\text{M}^{\text{l}}-\pi$ -Bindungen enthält, und einem Magnesiumhalogenid, polymerisiert,

(II) in einer Behandlungsstufe das in der Polymerisationsstufe (I) erhaltene Produkt in einer beliebigen Reihenfolge

(a) gegebenenfalls mit mindestens einer den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung und

(b) mit mindestens einem Komplex eines späten Übergangsmetalls gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Aktivierungsmittels kontaktiert.

[0120] Die bevorzugten Ausführungsformen der Schritte (I) und (II) wurden bereits oben näher erläutert.

[0121] Die auf dem polymeren porösen Träger geträgte Menge des Komplexes eines späten Übergangsmetalls kann bezüglich des eingesetzten Komplexes eines späten Übergangsmetalls und der relativen Menge des davon in den verschiedenen Stufen hergestellten Produkts in einem sehr großen Bereich variieren. Bevorzugt liegt der Komplex eines späten Übergangsmetalls in einer Menge von $1 \cdot 1^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ mmol pro Gramm des polymeren porösen Trägers, besonders bevorzugt von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ und ganz besonders bevorzugt von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ vor. Größere Mengen sind jedoch möglich.

[0122] Der polymere poröse Träger besitzt eine als Hohlraumanteil ausgedrückte Porosität von mehr als 5%, bevorzugt mehr als 10% und besonders bevorzugt von 35 bis 40%.

[0123] Darüber hinaus ist der polymere poröse Träger bevorzugt durch Makroporosität gekennzeichnet, wobei mehr als 40% der Porosität auf Poren mit einem Durchmesser von mehr als 10000 Å und besonders bevorzugt mehr als 90% der Porosität auf Poren mit einem Durchmesser von mehr als 10000 Å beruhen.

[0124] Im mehrstufigen Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann die zweite Stufe der Polymerisation (III) in Flüssigphase oder in Gasphase erfolgen, wobei man in einem oder mehr als einem Reaktor arbeitet. Die Flüssigphase kann aus einem inerten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel (Suspensionsverfahren) oder aus einem oder mehr als einem olefinischen Monomer (Flüssigmonomerverfahren) bestehen.

[0125] Die zweite Stufe der Polymerisation (III) erfolgt bevorzugt in Gasphase in mindestens einem Wirbelbettreaktor, dem das Produkt aus der Stufe (II) bevorzugt kontinuierlich zugeführt wird; auch rückgeführte Monomere sowie Inertgas und gegebenenfalls ein Molekulargewichtsregler werden dieser Stufe der Polymerisation zugeführt.

[0126] Die Polymerisationstemperatur liegt bevorzugt zwischen –20°C und 150°C, besonders bevorzugt zwi-

schen 10°C und 100°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 40 und 90°C.

[0127] Der Polymerisationdruck liegt bevorzugt zwischen 100 und 10000 kPa, besonders bevorzugt zwischen 200 und 8000 kPa und ganz besonders bevorzugt zwischen 500 und 3000 kPa.

[0128] Als Reaktionszeit haben sich je nach Aktivität des Katalysatorsystems und den Reaktionsbedingungen 10 Minuten bis 2 Stunden bewährt.

[0129] Die in der zweiten Stufe der Polymerisation (III) polymerisierbaren olefinischen Monomere gehören zur Gruppe, bestehend aus Ethylen, C₃-C₂₀- α -Olefinen, 4–20 Kohlenstoffatome enthaltenden gem-substituierten Olefinen, 8–20 Kohlenstoffatome enthaltenden aromatisch substituierten α -Olefinen, C₄-C₂₀-cyclischen Olefinen, C₄-C₂₀-nichtkonjugierten Diolefinen und C₂₀-C₁₀₀₀-Vinyl- und Vinyliden-terminierten Makromeren. Zudem kann man angesichts der Verträglichkeit der Katalysatoren auf Basis von späten Übergangsmetallen mit polaren Monomeren in der zweiten Polymerisationsstufe zusätzlich ethylenisch ungesättigte polare Monomeren polymerisieren oder copolymerisieren. Zu den bevorzugten polaren Monomeren zählen C₄-C₂₀-Olefine mit funktionalen Gruppen wie Estern, Carboxylaten, Nitrilen, Aminen, Amiden, Alkoholen, Halogenidcarbonsäuren und dergleichen; die polaren Monomere sind bevorzugt Vinylester, -halogenide oder -nitrile. Von diesen Polyolefinen polymerisieren aber nicht alle mit den obengenannten Komplexen auf Basis von späten Übergangsmetallen. Welche Kombinationen von Monomer und Komplex aktive Polymerisationskatalysatoren darstellen, findet sich in den obengenannten einschlägigen Druckschriften.

[0130] Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer unerwarteten Steigerung der katalytischen Aktivität der Systeme auf Basis von späten Übergangsmetallen gegenüber den vorbekannten Systemen, wobei die genannten Katalysatoren, wie im folgenden belegt ist, in Lösung, in homogenen Polymerisationsreaktionen oder auf anorganischen Trägern geträgt eingesetzt werden.

[0131] Zudem beweisen die nach dem mehrstufigen Verfahren gemäß der Erfindung erhaltenen Polymere unerwarteterweise die vollständige Erhaltung der Verzweigungsfähigkeit von Katalysatoren auf Basis von späten Übergangsmetallen und zeigen somit eine gute Kombination von rheologischen und physisch-mechanischen Eigenschaften.

[0132] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung verschiedenster Olefinpolymerzusammensetzungen. Dabei polymerisiert man in der ersten Polymerisationsstufe (I) des mehrstufigen Verfahrens gemäß der Erfindung bevorzugt Olefine aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen und 1-Octen, und in der zweiten Polymerisationsstufe (III) bevorzugt α -Olefine aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen und 1-Octen, wobei man besonders bevorzugt Ethylenhomo- und -copolymeren und ganz besonders bevorzugt Ethylenplastomere und -elastomere erhält.

[0133] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des mehrstufigen Verfahrens gemäß der Erfindung sind Propylen- und Ethylenpolymerzusammensetzungen dadurch erhältlich, daß man in der ersten Polymerisationsstufe ein Propylenhomo- oder -copolymerat erhält, das zu mehr als 80 Gew.-% aus Propyleneinheiten besteht, einen in kaltem Xylo löslichen Anteil von weniger als 40 Gew.-% aufweist und 10–90 Gew.-% der Polymergesamtmenge ausmacht, und in der zweiten Polymerisationsstufe ein nichtkristallines Polyethylen entsteht, das pro 1000 C insgesamt mehr als 50, bevorzugt mehr als 1000, Verzweigungen, eine Dichte von 0,830 bis 0,880 g/cm² und einen Tg-Wert von weniger als –30°C und besonders bevorzugt von weniger als –50°C aufweist.

[0134] Aufgrund des nach dem mehrstufigen Verfahren gemäß der Erfindung in der zweiten Polymerisationsstufe erhältlichen sehr tiefen Tg-Werts zeigen die Polymerzusammensetzungen eine verbesserte Ausgewogenheit zwischen Steifigkeit und Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen.

[0135] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Polymerzusammensetzungen dadurch erhältlich, daß man in der ersten Polymerisationsstufe Polyethylen, Polypropylen oder Propylen/Ethylen-Copolymerate herstellt, die 10–90 Gew.-% der Polymergesamtmenge ausmachen, während in der zweiten Polymerisationsstufe ein Blockpolyethylen mit kristallinen und nichtkristallinen Blöcken entsteht, das einen Schmelzpunkt von 100 bis 130°C und einen Tg-Wert von weniger als –30°C aufweist.

[0136] Diese Polymerzusammensetzungen zeigen eine bessere Ausgewogenheit von Steifigkeit, elastomeren Eigenschaften und Rückstellfähigkeit bei tiefen Temperaturen und ermöglichen so den Einsatz dieser Materialien in verschiedensten Anwendungen.

[0137] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Polymerzusammensetzungen dadurch erhältlich, daß in der ersten Polymerisationsstufe ein Copolymerat von Ethylen mit mindestens einem α -Olefin (LLDPE) entsteht, das zu 80–99 Gew.-% aus Ethyleneinheiten besteht und 10–90 Gew.-% der Polymergesamtmenge ausmacht und in der zweiten Polymerisationsstufe ein geringverzweigtes Polyethylen entsteht, gekennzeichnet durch insgesamt mehr als 5 Verzweigungen pro 1000 C und besonders bevorzugt mehr als 10 Verzweigungen pro 1000 C und eine Dichte von mehr als 0,880 g/cm³.

[0138] Die so erhaltenen Polymerzusammensetzungen zeigen eine bessere Bearbeitbarkeit und sind gegenüber den vorbekannten Blends LLDPE/LDPE mit verbesserten optischen Eigenschaften ausgestattet.

[0139] Nach einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt der erste Polymerisationsschritt (I) einen Schritt (i) der Homopolymerisation von Propylen oder Copolymerisation von Propylen mit einem weiteren α -Olefin zu einer kristallinen Polypropylenkomponente und einen Schritt (ii) der Copolymerisation von Ethylen mit mindestens einem α -Olefin gegebenenfalls in Gegenwart eines Diens zu einer gering- oder nichtkristallinen Ethylen/ α -Olefin-Copolymerkomponente, wobei die Schritte (i) und (ii) in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden können, so daß man ein Propylenblockcopolymereprodukt wie beispielsweise gemäß der italienischen Patentanmeldung MI98-A-001906 erhält. In der zweiten Polymerisationsstufe (III) entsteht amorphes Polyethylen oder Blockpolyethylen, enthaltend Blöcke von amorphem und kristallinem Polyethylen, oder LLDPE.

[0140] In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

[0141] Zur Bestimmung der angegebenen Eigenschaften wurden folgende Verfahren angewandt:

[0142] Schmelzpunkt: Tm-Werte wurden DSC-analytisch mit dem Gerät von Mettler gemessen. Dazu wurden die in Aluminiumwannen eingesiegelten Proben zunächst mit 20°C/min auf 200°C erhitzt und dort 5 Minuten lang verweilt. Nach Abkühlen mit 20°C/min auf 0°C wurde die Probe 5 Minuten lang bei 0°C belassen und schließlich mit 10°C/min auf 200°C erhitzt. Die bei dieser zweiten Erhitzung gemessene Spitzentemperatur gilt als Schmelzpunkt (Tm).

[0143] Intrinsische Viskosität (I. V.): die intrinsische Viskosität des in der Polymerisationsstufe (I) hergestellten Polymers wurde in Tetrahydronaphthalin (THN) bei 135°C gemessen. Aus den Viskositätswerten wurden die Molekulargewichte der Polymere ermittelt.

[0144] Die intrinsische Viskosität des in der Polymerisationsstufe (III) hergestellten Polymers errechnet sich aus der intrinsischen Viskosität der in der Polymerisationsstufe (I) hergestellten Matrix, der intrinsischen Viskosität des Endprodukts und der in Stufe (II) hergestellten Polymermenge.

[0145] Schmelzindex L (MIL): bestimmt nach ASTM-D 1238, Methode L.

[0146] Comonomergehalt: anhand des IR-Spektrums bestimmter prozentualer Gewichtsanteil an Comonomer; die IR-Analyse wurde an 0,1 mm dicken Proben auf dem Gerät Nicolet 20 durchgeführt.

[0147] Polymerverzweigung: das Vorliegen von Verzweigungen wurde nach ^{13}C -NMR-Analysen belegt, die bei 120°C in Tetrachlordindeuteroethan auf dem Instrument Bruker DPX 400 MHz durchgeführt wurden.

[0148] Porosität: die als Hohlraumanteil ausgedrückte Porosität wurde durch Absorption von Quecksilber unter Druck bestimmt. Dabei entspricht das aufgenommene Quecksilervolumen dem Volumen der Poren. Zu dieser Bestimmung wurde ein kalibriertes, an einen Quecksilbervorrat und eine Hochvakuumpumpe ($1\text{--}10^{-2}$ mba) angeschlossenes Dilatometer (Durchmesser 3 mm) CD3 (Carlo Erba) verwendet. In das Dilatometer wird eine etwa 0,5 g schwere Probenmenge eingewogen. Der Apparat wird dann auf ein hohes Vakuum (< 0,1 mmHg) eingestellt und so 10 Minuten lang belassen. Anschließend verbindet man das Dilatometer mit dem Quecksilbervorrat und läßt das Quecksilber langsam bis zur Dilatometermarkierung in einer Höhe von 10 cm einfließen. Man schließt das Dilatometer mit der Vakuumpumpe verbindende Ventil und setzt die Apparatur mit Stickstoff unter Druck (2,5 kg/cm²). Unter der Druckeinwirkung dringt das Quecksilber in die Poren ein, wobei das Quecksilberniveau entsprechend der Porosität des Materials sinkt. Nachdem das sich einpendelnde Quecksilberniveau auf dem Dilatometer abgelesen worden ist, errechnet man das Volumen der Poren anhand der Gleichung $V = R^2 \cdot \pi \Delta H$, wobei R den Radius des Dilatometers und ΔH die Differenz zwischen Ausgangs- und Endniveau des Quecksilbers im Dilatometer in cm bedeutet. Man wiegt Dilatometer, Dilatometer + Quecksilber, Dilatometer + Quecksilber + Probe und errechnet den Wert des scheinbaren Volumens V_1 der Probe vor dem Eindringen in die Poren. Für das Volumen der Probe gilt:

$$V_1 = [P_1 - (P_2 - P)]/D$$

wobei P die Einwaage in Gramm, P_1 das Gewicht Dilatometer + Quecksilber in Gramm, P_2 das Gewicht Dilatometer + Quecksilber + Probe in Gramm und D die Dichte des Quecksilbers (13,546 g/m³ bei 25°C) bedeutet. Die prozentuelle Porosität errechnet sich aus der Beziehung $X = (100 \cdot V)/V_1$.

KATALYSATORKOMPONENTEN



[0149] Der Katalysator wurde nach üblichen Verfahren gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 96/23010 synthetisiert.



[0150] Der Katalysator wurde gemäß der internationalen Patentanmeldung W096/23010, Beispiel 253 hergestellt.

MAO (Methylalumoxan)

[0151] Eine kommerzielle (Witco) 10%ige (w/w) Toluollösung von MAO (1,7 M) wurde als solche eingesetzt.

M-MAO (modifiziertes Methylalumoxan)

[0152] Modifiziertes Methylalumoxan MMAO-3A, enthaltend 7 Gew.-% Al in Heptan, wurde von Akzo Nobel bezogen.

TIOA (Tris(2,4,4-trimethylpentyl)aluminium)

[0153] TIOA wurde von Witco als Reinware bezogen und mit Heptan zu einer 1 M-Lösung verdünnt.

TIOAO (Tris(2,4,4-trimethylpentyl)alumininoxan)

[0154] Wie oben angegeben erhaltenes TIOA wurde mit Heptan zu einer 1 M-Lösung verdünnt. Davon wurden 3,45 ml bei Raumtemperatur zu 5 ml vorher deoxygeniertes und über Triisobutylaluminium destilliertes Toluol gegeben. Nach dem Einspritzen von 0,031 ml H₂O bei Raumtemperatur wurde die dabei entstandene Lösung 10 Minuten lang bei Raumtemperatur nachgerührt.

[iBuAlCl]₂O(1,3-Dichlor-1,3-diisobutylalumininoxan)

[0155] 1,3-Dichlor-1,3-diisobutylalumininoxan (0,34 M Al in Toluol) wurde von Aldrich bezogen.

BEISPIEL 1

Herstellung eines Propylenhomopolymerisats [Stufe I])

[0156] In einem vorher drei Stunden lang bei 90°C in Stickstoff behandelten 100 cm³ fassenden Glaskolben wurden 0,0098 g einer titanhaltigen Feststoffkomponente, hergestellt gemäß EP-A-395083 Beispiel 3, 0,76 g Triethylaluminium (TEAL) und 0,313 g Cyclohexylmethyldimethoxysilan (CMMS) 5 Minuten lang in 10 cm³ Hexan vorkontaktiert. Das Gemisch wurde anschließend in einen vier Liter fassenden Stahlausotkaven überführt, der vorher 3 Stunden lang mit Stickstoff bei 90°C behandelt wurde. Die Zufuhr erfolgte bei 30°C in einer Propylenatmosphäre. Anschließend wurde mit 1000 cm³ H₂ und 1,2 kg Propylen versetzt und der Autoklav auf 70°C erhitzt. Es wurde zwei Stunden lang polymerisiert und anschließend 1 Stunde lang in einem N₂-Strom bei 70°C ent gast. Erhalten wurden 238 g sphärisches Polymerisat mit folgenden Kennwerten: MIL = 3,5; Porosität (% Hohlräume) = 24%.

Behandlung des Homopolymerisats mit einem Desaktivierungsmittel [Stufe (II)(a)]

[0157] Nach dem Entgasen von Propylen wurde derselbe Reaktor mit 1000 ml Hexan, angefeuchtet mit 0,513 g Wasser, beschickt. Das angefeuchtete Hexan wurde 30 Minuten lang bei 50°C unter Stickstoff im Kontakt mit dem Polymerisat belassen. Nach dem Entfernen der Flüssigkeit mit Saugheber wurde mehrmals mit Vakuum/Stickstoff-Zyklen bei Raumtemperatur gewaschen.

Behandlung des desaktivierten Homopolymerisats mit
M-MAO/[(2,6-Et₂Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-Et₂Ph)]-NiBr₂-Gemisch [Stufe(II)(b)] und Ethylenpolymerisation
[Stufe (III)]

[0158] In einem 2,6 l fassenden Edelstahlreaktor wurden 100 g des wie oben beschrieben erhaltenen porösen desaktivierten Polypropylens vorgelegt. In den auf 25°C gehaltenen Reaktor wurden 500 ml flüssiges Propan unter einem Gesamtdruck von 10,4 bar eingefüllt.

[0159] Zur gleichen Zeit wurden 4,5 mg (6,78 µmol) des Katalysators [2,6-Et₂Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-Et₂Ph)]-NiBr₂ in 10 ml einer Lösungsmittelmischung aus 95 Vol.-% Toluol und 5 Vol.-% Heptan in einem Glasgefäß gelöst und mit M-MAO zu einem Molverhältnis Al/Ni = 167 versetzt (die Katalysatorkonzentration betrug 2,6 µmol/l); das erhaltene Vorkontaktgemisch wurde 2 Minuten lang bei Raumtemperatur nachgerührt. Das erhaltene katalytische Gemisch wurde dann mit einem Stickstoffüberdruck in den Reaktor geladen und 2–3 Minuten gerührt. Das Propan wurde in wenigen Minuten abgedampft, wobei die Temperatur auf 20–30°C gehalten wurde.

[0160] Anschließend wurde Ethylen auf einmal bis auf einen Gesamtdruck von 2960 kPa (29,6 bar) zugeführt;

die Ethylenkonzentration betrug 1,17 mol/l. Die Polymerisation wurde 2 Stunden lang bei 55°C und unter konstant gehaltenem Druck durchgeführt.

[0161] Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion durch Abgasen von Ethylen wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt. Erhalten wurden 94 g einer Polymerzusammensetzung in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 30,9 Gew.-%.

[0162] In der zweiten Polymerisationsstufe (III) entstanden 29 g Ethylenpolymerisat (Aktivität 72,8 KgPE/gNi) mit $T_m = 123,4^\circ\text{C}$ (gefunden) und I. V. = 5,4 (errechnet).

[0163] Zudem zeigte das verzweigte Polyethylen einen Gehalt von 30,2 CH₃/1000 C, bestimmt nach N. M. R.-Verfahren.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

Polymerisation mit Vollkatalysator in Flüssigphase.

[0164] In einem ausgespülten 2,6 l Edelstahlreaktor wurde 1 l Heptan bei Raumtemperatur unter Ethylen vorgelegt. Die Temperatur wurde auf 50°C erhöht und Ethylen auf einmal bis zu einem Gesamtdruck von 1430 kPa (14,3 bar) zugeführt.

[0165] Zur gleichen Zeit wurden 7,42 µmol des Katalysators [(2,6-Et₂Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-Et₂Ph)]NiBr₂ in 6 ml Toluol gelöst und 0,54 mmol M-MAO hinzugefügt und somit ein Molverhältnis Al/Ni = 60 eingestellt; das Gemisch wurde anschließend wenige Minuten lang bei Raumtemperatur nachgerührt.

[0166] Die erhaltene katalytische Lösung wurde mit einem Ethylenüberdruck zusammen mit weiteren 0,54 mmol M-MAO in den Reaktor eingespeist, so daß sich insgesamt ein Molverhältnis Al/Ni = 120 einstellte (die Konzentration des Katalysators betrug 7,42 µmol/l).

[0167] Nach 30 Minuten wurde die Polymerisationsreaktion durch Abgasen von Ethylen bei 50°C abgebrochen; der Reaktor wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Erhalten wurden 22 g eines verzweigten Ethylenpolymerisats mit I. V. 3,31 dl/g und einer Schmelztemperatur T_m von 94,7°C (Aktivität = 41,4 KgPE/gNi).

[0168] Das erhaltene Ethylenpolymerisat zeigte einen Gehalt von 27,7 CH₃/1000 C, bestimmt nach N. M. R.-Methoden.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

Polymerisation mit Trägerkatalysator auf Kieselsäure in Flüssigphase.

[0169] Sphärische Kieselsäure (PQ MS 3040, bezogen von P. Q. Corporation) mit einem mittleren Durchmesser von 95 µm, einer Oberfläche von 197 m²/g und einem mittleren Porendurchmesser von 131 Å wurde eingesetzt; die Kieselsäure wurde 2 Stunden lang auf 250°C und anschließend 3 Stunden lang auf 500°C erhitzt.

[0170] Die vorstehend genannte Kieselsäure wurde in einer Menge von 13,56 g in 100 ml Toluol, enthaltend 15,5 ml einer Lösung von M-MAO (6,78 gew.-%ig in Heptan, 1,58 g M-MAO), suspendiert und 2 Stunden lang bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Feststoff wurde dann abfiltriert, gewaschen und unter Vakuum getrocknet; die Menge an fixiertem Al betrug 3,3 Gew.-%.

[0171] Kieselsäureteilchen wurden in einer Lösung von 0,2 mmol des Katalysators [(2,6-Et₂Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-Et₂Ph)]NiBr₂ in 100 ml Toluol bei Raumtemperatur im Laufe von 2 Stunden suspendiert und so ein Molverhältnis Al/Ni = 138 erhalten.

[0172] In einem ausgespülten 2,6 l Edelstahlreaktor wurde 1 l Hexan bei Raumtemperatur unter Ethylen vorgelegt.

[0173] Die Temperatur wurde auf 55°C erhöht und Ethylen auf einmal bis zu einem Gesamtdruck von 1100 kPa (11 bar) zugeführt.

[0174] Die wie oben berichtet erhaltene katalytische Suspension wurde dem Reaktor mit einem Ethylenüberdruck zugeführt und der Einfüllzylinder mit 4 ml Hexan ausgewaschen; schließlich wurden weitere 0,2 mmol M-MAO hinzugefügt, so daß sich in dem Reaktor ein Gesamtverhältnis Al/Ni = 175 (die Katalysatorkonzentration betrug 4,4 µmol/l) und eine Ethylenkonzentration von 1,17 mol/l einstellten.

[0175] Nach 2 Stunden wurde die Polymerisationsreaktion durch Abgasen von Ethylen bei 55°C abgebrochen; der Reaktor wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Erhalten wurden 10 g eines verzweigten Ethylenpolymerisats mit I. V. 4,25 dl/g und einer Schmelztemperatur T_m von 120°C (Aktivität = 33,4 KgPE/gNi).

[0176] Das erhaltene Ethylenpolymerisat zeigte einen Gehalt von 17,8 CH₃/1000 C, bestimmt nach N. M. R.-Methoden.

[0177] Die obigen Ergebnisse zeigen, daß sich die Polymerisationsaktivitäten der untersuchten Katalysatoren auf Basis von späten Übergangsmetallen bei einer Trägerung desselben Katalysators auf SiO₂ verringern, wenn auch die Trägerung dem Katalysator Stabilität entlang der Zeit verleiht. Unerwarteterweise bewirkt die Trägerung von Katalysatoren auf Basis von späten Übergangsmetallen auf einem polymeren porösen Träger

nach dem mehrstufigen Verfahren gemäß der Erfindung eine dramatische Erhöhung der Katalysatoraktivität unter genau denselben Polymerisationsbedingungen.

[0178] In der **Fig.** 1 sind die Polymerisationsaktivitäten der in der 2. Polymerisationsstufe des erfindungsge-mäßen Beispiels 1, der im ungeträgeren Zustand in homogener Polymerisation (Vergleichsbeispiel 1) und der auf Kieselsäure geträgert (Vergleichsbeispiel 2) eingesetzten Katalysatoren auf Basis von späten Übergangs-metallen über die Zeit aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, daß die Katalysatoren auf Basis von späten Über-gangsmetallen beim Einsatz in dem mehrstufigen Verfahren gemäß der Erfindung bei der Olefinpolymerisation unter genau denselben Polymerisationsbedingungen eine sehr viel höhere Aktivität als Vollkatalysator oder als Trägerkatalysator auf Kieselsäure nach vorbekannten Verfahren zeigen.

[0179] Darüber hinaus führt die Fixierung eines Katalysators auf Basis eines späten Übergangsmetalls auf Kieselsäure gegenüber den nach homogenen Polymerisationsverfahren erhältlichen Produkten, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 97/48736 angegeben, zu relevanten Veränderungen bei den Kennwerten des Polymerisats; insbesondere führt eine Trägerung auf Kieselsäure zu weniger Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen und somit zu Polymerisaten mit einer viel kleineren Gesamtzahl von Verzweigungen.

[0180] Die Anmelderin hat im Gegenteil unerwarteterweise gefunden, daß das mehrstufige Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung viel höhere Polymerisationsaktivitäten, als bei homogenen und mit Trägerkataly-satoren auf Kieselsäure durchgeföhrten Polymerisationen zu erreichen sind, erlaubt, ohne dabei die Verzwei-gungen erzeugende Tendenz der Katalysatoren auf Basis von späten Übergangsmetallen negativ zu beein-flussen.

BEISPIEL 2

[0181] Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde mit dem einzigen Unterschied wiederholt, daß in Stufe (II)(b) der Katalysator $[(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})\text{-N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}-\text{(2,6-Et}_2\text{Ph})]\text{NiBr}_2$ in 10 ml einer Lösungsmittelmischung, enthaltend 55 Vol.-% Toluol, 23 Vol.-% Methylenchlorid und 22 Vol.-% Heptan, in einem Glasgefäß gelöst wurde und mit M-MAO zusammen mit 0,136 mmol 1-Hexen so versetzt wurde, daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 710 einstellte. Das Vorkontaktgemisch wurde gemäß Beispiel 1 in den Reaktor eingespeist. Polymerisations-stufe (III) wurde dann unter einem Gesamtdruck von 2500 kPa (25 bar) bei 60°C 2 Stunden lang durchgeführt und so 175 g einer Polymerzusammensetzung in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 42,9 Gew.-% erhalten.

[0182] Das in der zweiten Polymerisationsstufe (III) hergestellte Ethylenpolymerisat, die Aktivität betrug 188 KgPE/gNi, besaß $T_m = 119^\circ\text{C}$ (gefunden), $T_c = 103,7^\circ\text{C}$ (gefunden) und I. V. = 4,2 dl/g (errechnet).

BEISPIEL 3

[0183] Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren wurde mit dem einzigen Unterschied wiederholt, daß in Stufe (II)(b) zur Herstellung der Vorkontaktlösung 2,16 mg (3,39 µmol) des Katalysators $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}-\text{(2,4,6-Me}_3\text{Ph})]\text{NiBr}_2$ in 10 ml einer Lösungsmittelmischung, enthaltend Toluol (55 Vol.-%), Methylenchlorid (23 Vol.-%) und Heptan (22 Vol.-%), gelöst wurden und mit M-MAO so ver-setzt wurde, daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 710 einstellte. Das Vorkontaktgemisch wurde gemäß Beispiel 1 behandelt und in den Reaktor eingespeist. Polymerisationsstufe (III) wurde dann unter einem Gesamtdruck von 2500 kPa (25 bar) bei 60°C 2 Stunden lang durchgeführt und so 159 g einer Polymerzusammensetzung in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 37,1 Gew.-% erhalten.

[0184] Das in der zweiten Polymerisationsstufe (III) hergestellte Ethylenpolymerisat, wobei die Aktivität 296,2 KgPE/gNi betrug, besaß $T_m = 126,3^\circ\text{C}$ (gefunden), $T_c = 111^\circ\text{C}$ (gefunden) und I. V. = 3,8 dl/g (errechnet).

BEISPIEL 4

[0185] Es wurde wie in Beispiel 3 beschrieben verfahren, mit dem einzigen Unterschied, daß in Stufe (II)(b) die durch Auflösen des Katalysators $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}-\text{2,4,6-Me}_3\text{Ph}]\text{NiBr}_2$ in 10 ml einer Lö-sungsmittelmischung, enthaltend Toluol (55 Vol.-%), Methylenchlorid (23 Vol.-%), Hexan (10,5 Vol.-%) und Heptan (11,5 Vol.-%), hergestellte Vorkontaktlösung zusätzlich mit 0,17 mmol 1-Hexen und M-MAO so ver-setzt wurde, daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 710 einstellte.

[0186] Erhalten wurde eine Polymerzusammensetzung (150 g) in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Fließfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 30,7 Gew.-%.

[0187] Das in der zweiten Polymerisationsstufe (III) hergestellte Ethylenpolymerisat, wobei die Aktivität 231 KgPE/gNi betrug, besaß $T_m = 126,1^\circ\text{C}$ (gefunden), $T_c = 111,4^\circ\text{C}$ (gefunden), Dichte (errechnet) = 0,947 g/cm³ und I. V. = 2,4 dl/g (errechnet).

BEISPIEL 5

[0188] Es wurde wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren, nur daß diesmal in Stufe (II)(b) und in der Ethylenpolymerisation [Stufe (III)] anstatt MMAO eine Mischung von MAO und TIOA eingesetzt wurde und [(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)]NiBr₂ als Katalysator diente.

[0189] Im einzelnen wurden zur Herstellung der Vorkontaktlösung 2,16 mg (3,39 µmol) des Katalysators [(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)]NiBr₂ in 12 ml einer Lösungsmittelmischung, enthaltend Toluol (40 Vol.-%) und Heptan (60 Vol.-%), gelöst; das erhaltene Gemisch wurde mit 0,17 mmol 1-Hexen und einer Mischung von MAO und TIOA bei einem Molverhältnis MAO/TIOA = 4 so versetzt, daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 873 einstellte. Das Vorkontaktgemisch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt und in den Reaktor eingespeist. Polymerisationsstufe (III) wurde dann bei einem Gesamtdruck von 2500 kPa (25 bar) bei 60°C 2 Stunden lang durchgeführt und so eine Polymerzusammensetzung in einer Menge von 114 g in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 29,1 Gew.-% erhalten.

[0190] Das in der zweiten Polymerisationsstufe (III) hergestellte Ethylenpolymerisat, wobei die Aktivität 211 KgPE/gNi betrug, besaß T_m = 127°C (gefunden), T_c = 112°C (gefunden) und I. V. = 3,3 dl/g (errechnet).

BEISPIEL 6

[0191] Es wurde wie in Beispiel 5 beschrieben verfahren, nur daß diesmal in der Ethylenpolymerisation [Stufe (III)] anstelle einer Mischung von MAO und TIOA eine Mischung von MAO und TIOAO mit einem Molverhältnis MAO/TIOAO = 4 so eingesetzt wurde, daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 873 einstellte.

[0192] Erhalten wurde eine Polymerzusammensetzung (126 g) in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 19 Gew.-%.

[0193] Das in der zweiten Polymerisationsstufe (III) hergestellte Ethylenpolymerisat, wobei die Aktivität 120,5 KgPE/gNi betrug, besaß T_m = 126,6°C (gefunden) und T_c = 113°C (gefunden).

BEISPIEL 7

[0194] Es wurde wie in Beispiel 5 beschrieben verfahren, nur daß diesmal in der Ethylenpolymerisation [Stufe (III)] anstelle einer Mischung von MAO und TIOA eine Mischung von MAO und TIBA mit einem Molverhältnis MAO/TIBA = 5 so eingesetzt wurde, daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 852 einstellte.

[0195] Erhalten wurde eine Polymerzusammensetzung (143,5 g) in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 30,3 Gew.-%.

[0196] Das in der zweiten Polymerisationsstufe (III) hergestellte Ethylenpolymerisat, wobei die Aktivität 218,5 KgPE/gNi betrug, besaß T_m = 126,5°C (gefunden) und T_c = 112°C (gefunden) und I. V. = 2,5 dl/g (errechnet).

BEISPIEL 8

[0197] Es wurde wie in Beispiel 2 beschrieben verfahren, nur daß diesmal in der Ethylenpolymerisation [Stufe (III)] als Katalysator [(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)]NiBr₂ eingesetzt wurde und ein Antistatikum zugesetzt wurde.

[0198] Im einzelnen wurden zur Herstellung der Vorkontaktlösung 2,16 mg (3,39 µmol) des Katalysators [(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)]NiBr₂ in 14 ml einer Lösungsmittelmischung, enthaltend Toluol (63 Vol.-%), Methylenchlorid (27 Vol.-%) und Heptan (10 Vol.-%), gelöst; das erhaltene Gemisch wurde mit 0,17 mmol 1-Hexen und M-MAO so versetzt, daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 900 einstellte. Das Vorkontaktgemisch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt und in den Reaktor eingespeist. Zu Beginn der Polymerisationsstufe (III) wurde zusammen mit dem Monomer das Antistatikum ATMER-163 (bezogen von ICI; 100 ppm, bezogen auf PP-Produkt der ersten Polymerisationsstufe) als Hexanolösung (2 ml) zugeführt und die Polymerisation bei einem Gesamtdruck von 2500 kPa (25 bar) bei 60°C 2 Stunden lang durchgeführt und so eine Polymerzusammensetzung in einer Menge von 140 g in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 28,6 Gew.-% erhalten. In der zweiten Polymerisationsstufe (III) wurde eine Aktivität von 201 KgPE/gNi beobachtet.

[0199] Der obige Versuch zeigt, daß der Zusatz von 100 ppm Antistatikum, bezogen auf das als Matrix zugeführte Polyolefin, dazu ausreicht, die Rieselfähigkeit des fertigen Polymerisats zu erhöhen und die Bildung von elektrostatischen Ladungen, die bei großen Reaktoren vorkommen und die Katalysatorproduktivität negativ beeinflussen können, zu vermeiden.

BEISPIEL 9

[0200] Es wurde wie in Beispiel 8 beschrieben verfahren, nur daß diesmal die Polymerisationsstufe (III) in Gegenwart von M-MAO bei einem Molverhältnis Al/Ni = 1200 durchgeführt wurde.

[0201] Erhalten wurde eine Polymerzusammensetzung (153 g) in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 34,6 Gew.-%; in der zweiten Polymerisationsstufe (III) wurde eine Aktivität von 266,3 KgPE/gNi beobachtet.

BEISPIEL 10

Herstellung eines Ethylen/1-Butencopolymers (LLDPE) [Stufe (I)]

[0202] Die Synthese von LLDPE wurde mit einem gemäß EP-A-553806 (Beispiel 2) hergestellten Katalysator durchgeführt. Bei 25°C wurden 20,1 mg des genannten Katalysators mit 5 mmol TEA fünf Minuten lang umgesetzt und in einen 4,2-1-Reaktor unter Propanatmosphäre eingespritzt.

[0203] Nach Beschickung des Reaktors mit 930 g Propan bei 25°C wurde der Reaktor innerhalb von wenigen Minuten mit 178 g 1-Buten und 100 g Ethylen beschickt. Gleichzeitig wurde die Temperatur auf 75°C erhöht und langsam 6,5 Normalliter Wasserstoff hinzugefügt.

[0204] Die Polymerisationsreaktion wurde 2 Stunden lang durchgeführt, wobei der Druck durch Zuführen der beiden Monomere mit konstantem Verhältnis konstant gehalten wurde.

[0205] Erhalten wurden 439 g LLDPE mit I. V. = 2,07 und 1-Buten = 9,1 Gew.-% per IR.

Behandlung des Copolymers mit einem Desaktivierungsmittel [Stufe (II)(a)]

[0206] Nach dem Entgasen des in Stufe (I) verwendeten Reaktors wurde derselbe Reaktor mit 1000 ml Hexan, angefeuchtet mit 0,513 g Wasser, beschickt. Das angefeuchtete Hexan wurde 30 Minuten lang bei 50°C unter Stickstoff im Kontakt mit dem Polymerisat belassen. Nach dem Entfernen der Flüssigkeit mit Saugheber wurde mehrmals mit Vakuum/Stickstoff-Zyklen bei Raumtemperatur gewaschen.

Behandlung des desaktivierten Copolymers mit

M-MAO/[(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)]NiBr₂-Gemisch [Stufe (II)(b)] und Ethylenpolymerisation [Stufe (III)]

[0207] In einen 2,6 l Edelstahlreaktor wurden 58 g des wie oben berichtet erhaltenen porösen, desaktivierten Ethylen/1-Buten-Copolymerisats eingefüllt. In den auf 25°C gehaltenen Reaktor wurden 500 ml Flüssigpropan unter einem Gesamtdruck von 10,4 bar eingegeben.

[0208] Zur gleichen Zeit wurden 2,16 mg (3,39 µmol) des Katalysators [(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)]NiBr₂ in 14 ml einer Lösungsmittelmischung, enthaltend Toluol (63 Vol.-%), Methylchlorid (27 Vol.-%) und Heptan (10 Vol.-%), in einem Glasgefäß gelöst; das erhaltene Gemisch wurde mit 0,17 mmol 1-Hexen und M-MAO so versetzt, daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 900 einstellte.

[0209] Das erhaltene Vorkontaktgemisch wurde 2 Minuten lang bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend mit Stickstoffüberdruck in den Reaktor geladen und 2–3 Minuten nachgerührt. Das Propan wurde in wenigen Minuten abgedampft, wobei die Temperatur auf 20–30°C gehalten wurde.

[0210] Dann wurde Ethylen auf einmal bis zu einem Gesamtdruck von 2500 kPa (25 bar) sowie 100 ppm des Antistatikums ATMER-163 (bezogen von ICI) zusammen mit dem Monomer als Hexanolösung (2 ml) zugeführt. Die Polymerisation wurde 1 Stunde lang bei 60°C durchgeführt, wobei der Druck konstant gehalten wurde.

[0211] Nach Abbruch der Polymerisationsreaktion durch Abgase von Ethylen wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Polymerzusammensetzung in einer Menge von 100 g in Form von sphäroiden Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem 42 gew.-%igen Gehalt an einem in der zweiten Polymerisationsstufe (III) hergestellten Ethylenpolymerisat (Aktivität 211 KgPE/gNi) erhalten.

BEISPIEL 11

Herstellung eines Propylen/Ethylen-Copolymerisats [Stufe (I)]

[0212] In einem vorher 3 Stunden lang bei 90°C in Stickstoff behandelten 100 cm³ fassenden Glaskolben wurden 21 mg einer titanhaltigen Feststoffkomponente, hergestellt gemäß EP-A-395083 (Beispiel 3), 1,14 g (10 mmol) Triethylaluminium (TEAL) und 114 mg (0,5 mmol) Dicyclopentylmethoxysilan 5 Minuten lang in 10 cm³ Hexan vorkontaktiert. Das Gemisch wurde anschließend in einen 4 Liter fassenden Stahlautoklaven überführt,

der vorher 3 Stunden lang mit Stickstoff bei 90°C behandelt wurde. Die Zufuhr erfolgte bei 30°C in einer Propylenatmosphäre. Anschließend wurde mit 2900 cm³ H₂, 1280 g Propylen und 8,5 g Ethylen versetzt und der Autoklav auf 70°C erhitzt. Es wurde bei einer konstanten Temperatur von 70°C und bei 31,2 bar Überdruck polymerisiert, wobei der Druck durch Zufuhr von 30 g Ethylen konstant gehalten wurde. Nach 30minütiger Polymerisation wurde 1 Stunde lang in einem N₂-Strom bei 70°C entgast. Erhalten wurden 225 g sphärisches Propylen/Ethylen-Polymerisat mit folgenden Kennwerten: Ethylengehalt = 3,1 Gew.-%; MIL = 25,6; Porosität (% Hohlräume) = 27%; I. V. = 1,35 dl/g; Löslichkeit (in Xylol bei 25°C) = 5 Gew.-%.

Behandlung des Propylen/Ethylen-Copolymerisats mit einem Desaktivierungsmittel [Stufe (II)(a)]

[0213] Nach dem Entgasen wurde derselbe Reaktor mit 1000 ml Hexan, angefeuchtet mit 0,52 g Wasser, beschickt. Das angefeuchtete Hexan wurde 30 Minuten lang bei 50°C unter Stickstoff im Kontakt mit dem Polymerisat belassen. Nach dem Entfernen der Flüssigkeit mit Saugheber wurde mehrmals mit Vakuum/Stickstoff-Zyklen bei Raumtemperatur gewaschen.

Behandlung des desaktivierten Propylen/Ethylen-Comopolymerisats mit
M-MAO/[(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)]NiBr₂-Gemisch [Stufe (II) (b)] und Ethylenpolymerisation [Stufe (III)]

[0214] In einem 2,6 l fassenden Edelstahlreaktor wurden 70 g des wie oben beschrieben erhaltenen porösen desaktivierten Propylen/Ethylen-Copolymerisats vorgelegt. In den auf 30°C gehaltenen Reaktor wurden 250 g Propan unter einem Gesamtdruck von 10,4 bar eingefüllt, gefolgt von 3,39 mmol M-MAO, verdünnt in 4 ml Heptan.

[0215] Zur gleichen Zeit wurden 2,16 mg des Katalysators [(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)]NiBr₂ in 6 ml einer Lösungsmittelmischung, bestehend aus 66 Vol.-% Toluol und 34 Vol.-% Heptan, in einem Glasgefäß gelöst und mit M-MAO zu einem Molarverhältnis Al/Ni = 100 versetzt; das erhaltene Vorkontaktgemisch wurde 10 Minuten lang bei Raumtemperatur nachgerührt.

[0216] Das erhaltene katalytische Gemisch wurde dann mit einem Stickstoffüberdruck in den Reaktor geladen, wobei ein Molverhältnis Al/Ni = 1100 erhalten wurde, und 2–3 Minuten nachgerührt. Das Propan wurde in wenigen Minuten abgedampft, wobei die Temperatur auf 20–130°C gehalten wurde.

[0217] Anschließend wurde Ethylen auf einmal bis auf einen Gesamtdruck von 2500 kPa (25 bar) zugeführt; es wurde 2 Stunden lang bei 60°C unter konstant gehaltenem Druck polymerisiert.

[0218] Nach Abbruch der Polymerisationsreaktion durch Abgasen von Ethylen wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt. Erhalten wurden 149 g einer Polymerzusammensetzung in Form von sphärischen Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 53 Gew.-%.

[0219] In der zweiten Polymerisationsstufe (III) entstanden 79 g Ethylenpolymerisat (Aktivität 397 KgPE/gNi) mit T_m = 130°C (gefunden) und I. V. = 2,06 dl/g (errechnet).

BEISPIEL 12

[0220] Das in Beispiel 11 beschriebene Verfahren wurde mit dem einzigen Unterschied wiederholt, daß in Stufe (II)(b) der Reaktor mit 250 g Propan und [iBuAlCl]₂O, verdünnt in 2 ml Heptan, anstatt M-MAO beschickt wurde.

[0221] Zudem wurden in der Vorkontaktlösung statt M-MAO 0,87 ml [iBuAlCl]₂O (0,34 M), verdünnt in 5,0 ml Toluol, eingesetzt, so daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 200 einstellte.

[0222] Das Vorkontaktgemisch wurde gemäß Beispiel 11 behandelt und in den Reaktor eingespeist, so daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 1100 einstellte; die Polymerisationsstufe (III) wurde dann wie in Beispiel 11 durchgeführt und so eine Polymerzusammensetzung in einer Menge von 116,5 g in Form von sphärischen Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 39,9 Gew.-% erhalten.

[0223] In der zweiten Polymerisationsstufe (III) entstanden 46,5 g Ethylenpolymerisat (Aktivität 234 KgPE/gNi) mit T_m = 124°C (gefunden) und I. V. = 1,83 dl/g (errechnet).

BEISPIEL 13

[0224] Das in Beispiel 11 beschriebene Verfahren wurde mit dem einzigen Unterschied wiederholt, daß in Stufe (II)(b) der Reaktor mit 250 g Propan und M-MAO, verdünnt in 5,3 ml Heptan, beschickt wurde.

[0225] Zudem wurden in der Vorkontaktlösung statt M-MAO 0,43 ml [iBuAlCl]₂O (0,34 M), verdünnt in 4,4 ml Toluol, eingesetzt, so daß sich ein Molverhältnis Al/Ni = 100 einstellte.

[0226] Das Vorkontaktgemisch wurde gemäß Beispiel 11 behandelt und in den Reaktor eingespeist, so daß

sich ein Molverhältnis Al/Ni = 1100 einstellte; die Polymerisationsstufe (III) wurde dann wie in Beispiel 11 durchgeführt und so eine Polymerzusammensetzung in einer Menge von 155,7 g in Form von sphärischen Teilchen mit guter Rieselfähigkeit und einem Ethylenpolymerisatgehalt von 53,7 Gew.-% erhalten.

[0227] In der zweiten Polymerisationsstufe (III) entstanden 85,7 g Ethylenpolymerisat (Aktivität 431 Kg-PE/gNi) mit $T_m = 129^\circ\text{C}$ (gefunden) und I. V. = 1,95 dl/g (errechnet).

Patentansprüche

1. Mehrstufiges Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei dem man

(I) in einer ersten Polymerisationsstufe mindestens ein Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1-C_{10} -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest steht, in mindestens einem Reaktor in Gegenwart eines Katalysators, zumindest teilweise bestehend aus dem Umsetzungsprodukt aus einer Alkylaluminiumverbindung und einer Feststoffkomponente, zumindest teilweise bestehend aus mindestens einer Verbindung eines unter Ti und V ausgewählten Übergangsmetalls M^I , die keine M^I-n -Bindungen enthält, und einem Magnesiumhalogenid, zu einem olefinischen Polymerisat mit einer als Hohlraumanteil ausgedrückten Porosität von mehr als 5% polymerisiert,

(II) in einer Behandlungsstufe das in der ersten Polymerisationsstufe (I) erhaltene Produkt in einer beliebigen Reihenfolge

(a) gegebenenfalls mit einer den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung und

(b) mit einem Komplex eines späten Übergangsmetalls gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Aktivierungsmittels kontaktiert und

(III) in einer zweiten Polymerisationsstufe mindestens ein olefinisches Monomer in mindestens einem Reaktor in Gegenwart des aus Stufe (II) erhaltenen Produkts polymerisiert.

2. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man in Stufe (I) als Alkylaluminiumverbindung eine Trialkylaluminium-, eine Alkylaluminiumhalogenid- oder eine Alkylaluminiumsesquichloridverbindung und als Magnesiumhalogenidverbindung MgCl_2 einsetzt und die Verbindung eines Übergangsmetalls M^I unter Halogeniden des Titans, Halogenalkoholaten des Titans, VCl_3 , VCl_4 , VOCl_3 und Halogenalkoholaten des Vanadiums auswählt.

3. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man die Verbindung eines Übergangsmetalls M^I unter TiCl_4 , TiCl_3 und Halogenalkoholaten der Formel $\text{Ti}(\text{OR}^I)_m\text{X}_n$, in der R^2 für einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder eine $-\text{COR}^I$ -Gruppe und X für Halogen steht und ($m + n$) der Oxidationsstufe von Ti entspricht, auswählt.

4. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Feststoff komponente in Stufe (I) in Form sphärischer Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 10 μm bis 150 μm vorliegt.

5. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man als Katalysator in Stufe (I) das Umsetzungsprodukt aus einer Aluminiumalkylverbindung, einer elektronenabgebenden Verbindung (externer Donor) und einer Feststoffkomponente, zumindest teilweise bestehend aus mindestens einer Verbindung eines unter Ti und V ausgewählten Übergangsmetalls M^I , die keine $M^I-\pi$ -Bindungen enthält, einem Magnesiumhalogenid und einer elektronenabgebenden Verbindung (interner Donor), einsetzt.

6. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das in der ersten Polymerisationsstufe (I) erhaltene olefinische Polymerisat eine Porosität von mehr als 10% aufweist.

7. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Porosität zu mehr als 40% auf Poren mit einem Durchmesser von mehr als 10000 Å beruht.

8. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man in der Behandlungsstufe (II)(a) eine den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierende Verbindung einsetzt, die der Formel $\text{R}_{y,I}^{\text{IV}}\text{XH}$ entspricht, wobei R^{IV} für Wasserstoff oder einen C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest und X für O, N oder S steht und y der Wertigkeit von X entspricht.

9. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 8, bei dem man die den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierende Verbindung unter H_2O , NH_3 , H_2S , CO, COS, CS_2 , CO_2 und O_2 auswählt.

10. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man in Behandlungsstufe (II)(b) einen Komplex eines späten Übergangsmetalls einsetzt, der der Formel (I) oder (II):

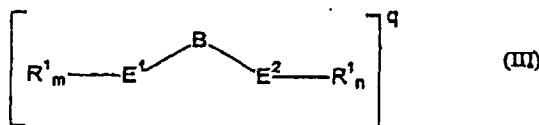
$\text{LMX}_p\text{X}'_s$

(I)

LMA

(II)

entspricht, wobei M ein Metall der Gruppe 8, 9, 10 oder 11 des Periodensystems bedeutet, L für einen zwei- oder dreizähnigen Liganden der Formel (III):



steht, wobei

B für ein gegebenenfalls mindestens ein Atom der Gruppe 13–17 des Periodensystems enthaltendes, E¹ und E² verknüpfendes C₁–C₅₀-Brückenglied steht,

E¹ und E² zueinander gleich oder voneinander verschiedene Elemente der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems bedeuten und mit dem Metall M verbunden sind,

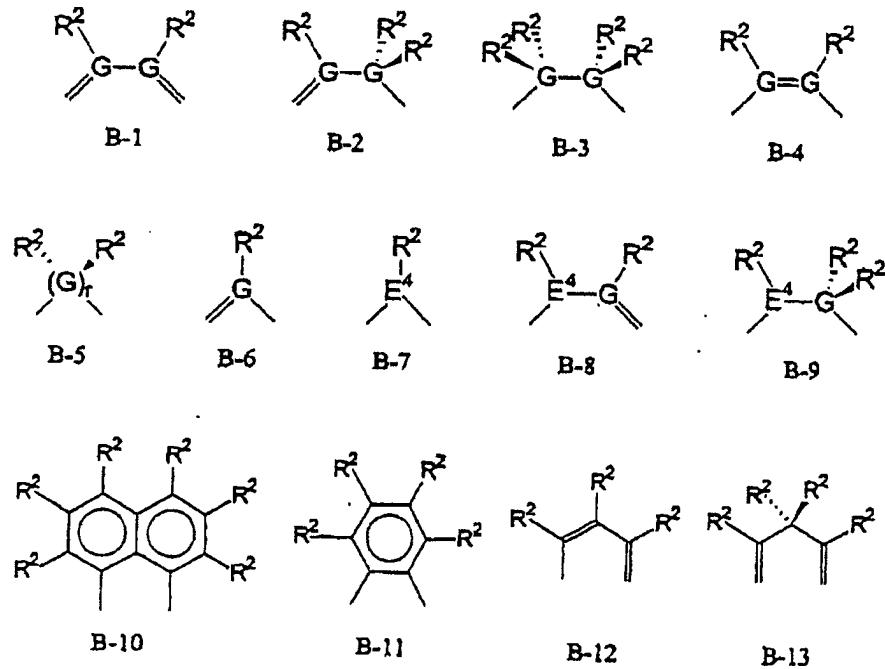
die Substituenten R¹ zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁–C₂₀-Alkyl-, C₁–C₂₀-Alkyldien-, C₃–C₂₀-Cycloalkyl-, C₆–C₂₀-Aryl-, C₇–C₂₀-Alkylaryl- und C₇–C₂₀-Arylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems (wie B-, Al-, Si-, Ge-, N-, P-, O-, S-, F- und Cl-Atome) enthaltend, ausgewählt sind oder zwei an demselben Atom E¹ oder E² gebundene Substituenten R¹ einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C₉–C₈-Ring mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen bilden, m und n je nach der Wertigkeit von E¹ und E² unabhängig voneinander die Valenz von E¹ und E² absättigende Zahl 0, 1 oder 2 bedeuten, q eine den Oxidationszustand von MX_pX'_s oder MA absättigende und die Verbindung (I) oder (II) insgesamt neutral stellende Ladung des zwei- oder dreizähnigen Liganden bedeutet, X zueinander gleich oder voneinander verschiedenen monoanionische Sigma-Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, den Gruppen -R, -OR, -OSO₂CF₃, -OCOR, -SR, -NR₂ und -PR₂, wobei die Substituenten R lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁–C₂₀-Alkyl-, C₃–C₂₀-Cycloalkyl-, C₆–C₂₀-Aryl-, C₇–C₂₀-Alkylaryl- oder C₇–C₂₀-Arylalkylreste, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems neuer IUPAC-Notation wie B-, N-, P-, Al-, Si-, Ge-, O-, S- und F-Atome enthaltend, bedeuten, bedeuten, oder zwei X einen 3 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Metallacyclusing bilden, die Substituenten X bevorzugt gleich sind,

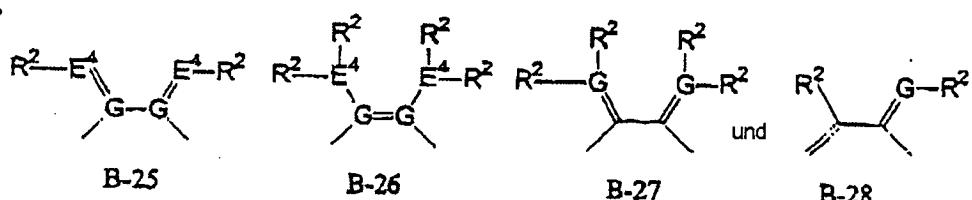
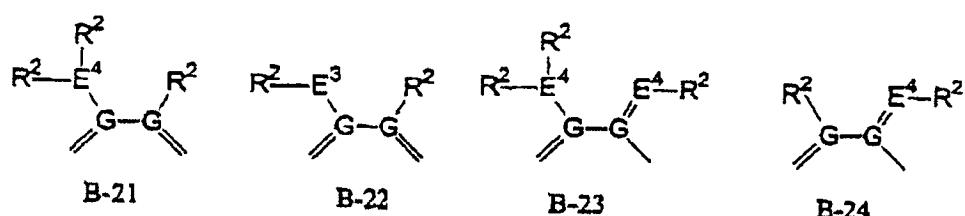
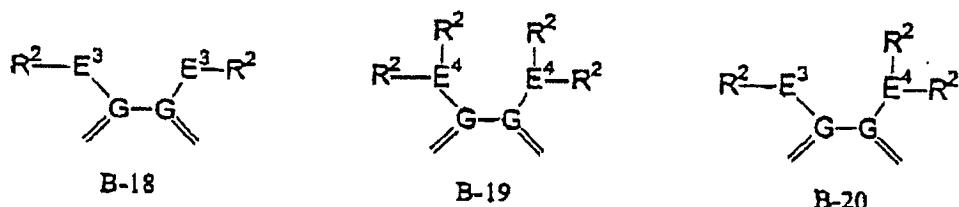
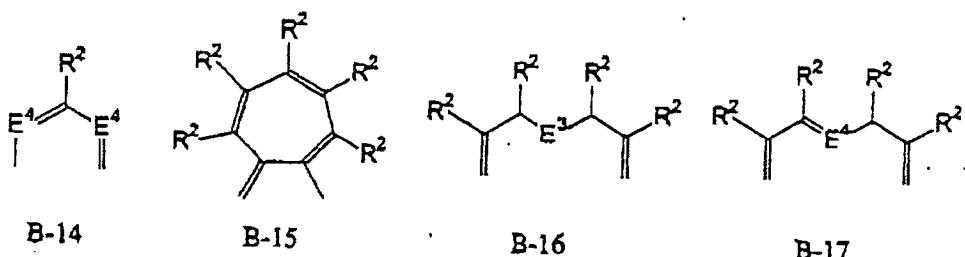
X' ein koordinierender Ligand, ausgewählt unter Monoolefinen und neutralen Lewis-Basen, bedeutet, wobei das koordinierende Atom N, P, O oder S ist,

p eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, die die fertige Verbindung (I) oder (II) insgesamt neutral stellt,

s einen Wert von 0 bis 3 bedeutet und A für eine π-Allyl- oder eine π-Benzylgruppe steht.

11. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 10, bei dem man das Brückenglied B unter



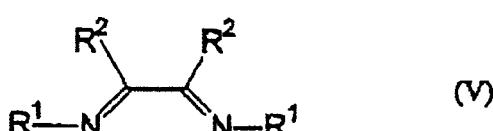


auswählt, wobei G ein Element der Gruppe 14 des Periodensystems bedeutet, r eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, E^3 ein Element der Gruppe 16 und E^4 ein Element der Gruppe 13 oder 15 des Periodensystems bedeuten, die Substituenten R^2 zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Alkoxy-, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl-, C_6 - C_{20} -Aryl-, C_7 - C_{20} -Alkylaryl- und C_7 - C_{20} -Arylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems enthaltend, ausgewählt sind oder zwei R^2 einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C_4 - C_8 -Ring mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls ein oder mehrere Elemente der Gruppen 13–16 enthaltendes polycyclisches Ringsystem bilden, ein Substituent R^1 und ein Substituent R^2 einen substituierten oder unsubstituierten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C_4 - C_8 -Ring mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrere Elemente der Gruppen 13–16 enthält, bilden können.

12. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 10, bei dem man E^1 und E^2 unter N, P, O und S auswählt.

13. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 10, bei dem für die Substituenten R^1 C_6 - C_{20} -Arylgruppen stehen, die Substituenten X unter Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Cl, Br und I ausgewählt sind und p 1, 2 oder 3 bedeutet.

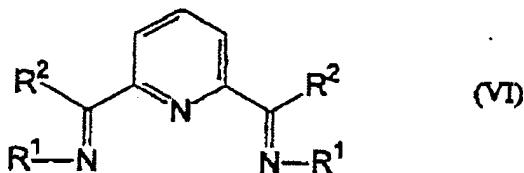
14. Mehrstufiges Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, bei dem der Ligand L der Formel (V) entspricht:



wobei R^1 und R^2 die in den Ansprüchen 10 und 11 genannte Bedeutung haben, M der Gruppe 10 des Periodensystems angehört, für die Reste X Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I steht, p 2 oder 3 und s 0 bedeutet.

15. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 14, bei dem für die Substituenten R^1 C_6 - C_{20} -Arylgruppen, gegebenenfalls in den Positionen 2 und 6 mit 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen und/oder Halogengruppen substituiert, wobei die Substituenten R^2 unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und Benzyl ausgewählt sind oder zwei R^2 zusammen eine Acenaphthenenchinongruppe bilden.

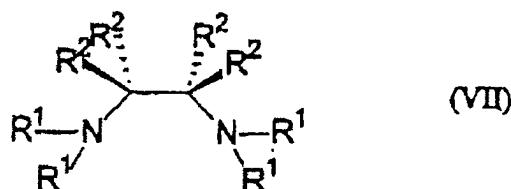
16. Mehrstufiges Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, bei dem der Ligand L der Formel (VI) entspricht:



wobei die Gruppen R^1 und R^2 die in den Ansprüchen 10 und 11 genannte Bedeutung haben, das Metall M Fe oder Co bedeutet, für die Reste X bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I steht, p 2 oder 3 und s 0 bedeutet.

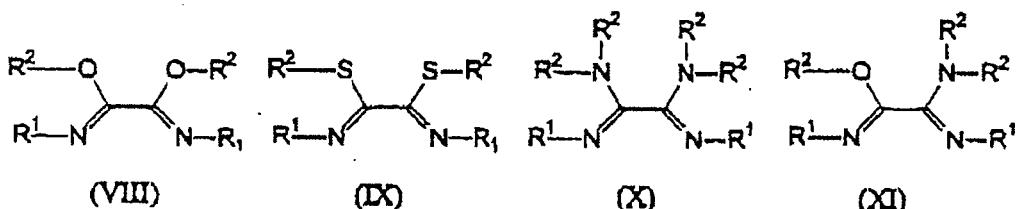
17. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 16, bei dem die Substituenten R^2 Wasserstoff oder Methyl und die Substituenten R^1 Aryringe bedeuten.

18. Mehrstufiges Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, bei dem der Ligand L der Formel (VII) entspricht:



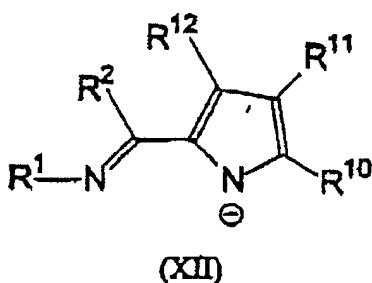
wobei R^1 und R^2 die in den Ansprüchen 10 und 11 genannte Bedeutung haben, M der Gruppe 10 des Periodensystems angehört, für die Reste X Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I steht, p 2 oder 3 und s 0 bedeutet.

19. Mehrstufiges Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, wobei der Ligand L einer der Formeln (VI)–(XI) entspricht:



wobei R^1 und R^2 die in den Ansprüchen 10 und 11 genannte Bedeutung haben, M der Gruppe 10 des Periodensystems angehört, für die Reste X Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I steht, p 2 oder 3 und s 0 bedeutet.

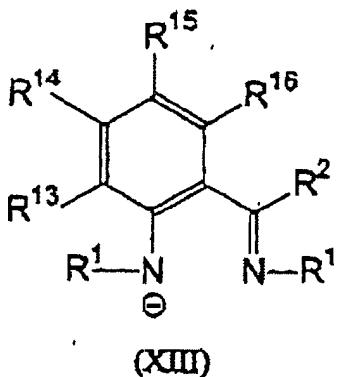
20. Mehrstufiges Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, wobei der Ligand L der Formel (XII) entspricht:



wobei R^1 und R^2 die in den Ansprüchen 10 und 11 genannte Bedeutung haben, R^{10} - R^{12} zueinander gleich oder

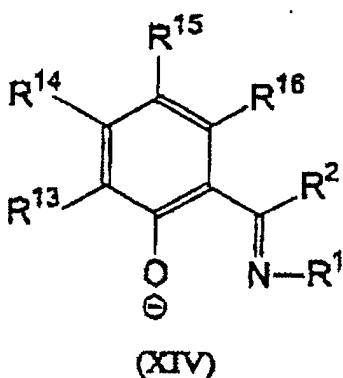
voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- und C₇-C₂₀-Arylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems enthaltend, ausgewählt sind oder zwei benachbarte Substituenten R¹⁰-R¹² einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C₄-C₈-Ring mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das Metall M bevorzugt Fe, Co, Rh, Ni oder Pd ist, die Reste X Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I sind, p 2 oder 3 und s 0 bedeutet.

21. Mehrstufiges Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, bei dem der Ligand L der Formel (XIII) entspricht:



wobei R¹ und R² die in den Ansprüchen 10 und 11 genannte Bedeutung haben, die Substituenten R¹⁴ und R¹⁶ zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl und C₇-C₂₀-Arylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems enthaltend, ausgewählt sind, die Substituenten R¹³ und R¹⁵ zueinander gleich oder voneinander verschieden die gleiche Bedeutung wie die Substituenten R¹⁴ und R¹⁶ haben, gegebenenfalls mit einem benachbarten Substituenten R¹⁴ oder R¹⁶ einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C₄-C₈-Ring bilden oder elektronenziehende Gruppen darstellen, das Metall M bevorzugt Fe, Co, Ni oder Pd ist, die Reste X Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I sind, p 2 oder 3 und s 0 bedeutet.

22. Mehrstufiges Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, bei dem der Ligand L der Formel (XIV) entspricht:

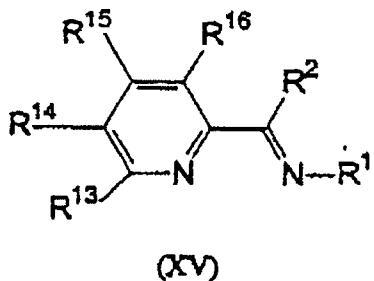


wobei R¹ und R² die in den Ansprüchen 10 und 11 genannte Bedeutung haben, R¹⁴ und R¹⁶ zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl und C₇-C₂₀-Rrylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems enthaltend, ausgewählt sind, R¹³ und R¹⁵ zueinander gleich oder voneinander verschieden die gleiche Bedeutung von R¹⁴ und R¹⁶ haben, gegebenenfalls mit einem benachbarten R¹⁴ oder R¹⁶ einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C₄-C₈-Ring bilden oder elektronenziehende Gruppen darstellen, das Metall M der Gruppe 10 des Periodensystems angehört, die Reste X Wasserstoff, Methyl, Allyl, Cl, Br oder I sind, A ein C₃-C₅-lineares Allyl, p 1 und s 1 ist.

23. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 22, bei dem im Liganden der Formel (XIV) R¹ für Aryl, substituiert in Positionen 2, 6 und/oder 4 mit einem unter Halogen oder linearen oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkylgruppen ausgewählten Substituenten, oder für eine tertiäre C₃-C₆-Rikylgruppe, R² für Wasserstoff oder Methyl, R¹⁴ und R¹⁶ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy stehen, R¹³ unter Aryl, substituiert in den Positionen 2 und 6 mit

verzweigten C₃-C₃₀-Alkylgruppen, tertiären C₃-C₆-Alkylgruppen, -NO₂ und Halogen, und R¹⁵ unter Aryl, tertiäre C₃-C₆-Alkylgruppe, -NO₂, Halogen, -CF₃, -SO₃⁻, -SO₂R und -COO⁻ ausgewählt ist.

24. Mehrstufiges Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, bei dem der Ligand L der Formel (XV) entspricht:



wobei R¹ und R² die in den Ansprüchen 10 und 11 genannte Bedeutung haben, die Substituenten R¹⁴ und R¹⁶ zueinander gleich oder voneinander verschieden unter Wasserstoff, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylarylyl und C₇-C₂₀-Arylalkylresten, gegebenenfalls ein oder mehrere Atome der Gruppen 13–17 des Periodensystems enthaltend, ausgewählt sind, die Substituenten R¹³ und R¹⁵ zueinander gleich oder voneinander verschieden die gleiche Bedeutung von Substituenten R¹⁴ und R¹⁶ haben, gegebenenfalls mit einem benachbarten Substituenten R¹⁴ oder R¹⁶ einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen C₄-C₈-Ring bilden oder elektronenziehende Gruppen darstellen, das Metall M der Gruppe 10 des Periodensystems angehört, die Reste X Wasserstoff, Methyl, Cl, Br oder I sind, p 2 oder 3, s 0 bedeutet.

25. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man in der Behandlungsstufe (II)(b) als Aktivierungsmittel ein Alumoxan und/oder eine zur Bildung eines Alkylmetallkations fähige Verbindung einsetzt.

26. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man in der Behandlungsstufe (II) das in der ersten Polymerisationsstufe (I) erhaltene Produkt in der folgenden Reihenfolge:

- (a) zunächst mit der den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung und
- (b) anschließend mit dem Komplex eines späten Übergangsmetalls gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Aktivierungsmittels kontaktiert.

27. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 26, bei dem man vor Schritt (b) einen etwaigen Überschuß der den in Stufe (I) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung entfernt.

28. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man in der Polymerisationsstufe (I) in flüssiger Phase, bestehend aus einem Kohlenwasserstofflösungsmittel oder aus einem oder mehreren Olefinen CH₂=CHR, und in der Polymerisationsstufe (III) in Gasphase in mindestens einem Reaktor mit einem Wirbelbett oder mit einem mechanisch bewegten Bett polymerisiert.

29. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man sowohl in Polymerisationsstufe (I) als auch in Polymerisationsstufe (III) in Gasphase in Reaktoren mit einem Wirbelbett oder mit einem mechanisch bewegten Bett polymerisiert.

30. Katalysatorkomponente zur Polymerisation von Olefinen, zumindest teilweise bestehend aus einem auf einem polymeren porösen Träger mit einer als Hohlraumanteil ausgedrückten Porosität von mehr als 5% geträgerten Komplex eines späten Übergangsmetalls.

31. Katalysatorkomponente zur Polymerisation von Olefinen, zumindest teilweise bestehend aus einem auf einem polymeren porösen Träger mit einer als Hohlraumanteil ausgedrückten Porosität von mehr als 5% geträgerten Komplex eines späten Übergangsmetalls, erhältlich nach einem Verfahren, bei dem man (I) in einer ersten Polymerisationsstufe mindestens ein Olefin der Formel CH₂=CHR, in der R für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₀-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest steht, in Gegenwart eines Katalysators, zumindest teilweise bestehend aus dem Umsetzungsprodukt aus einer Alkylaluminiumverbindung und einer Feststoffkomponente, zumindest teilweise bestehend aus mindestens einer Verbindung eines unter Ti und V ausgewählten Übergangsmetalls M^I, die keine M^I-π-Bindungen enthält, und einem Magnesiumhalogenid, polymerisiert,

(II) in einer Behandlungsstufe das in der ersten Polymerisationsstufe (I) erhaltene Produkt in einer beliebigen

Reihenfolge

- (a) gegebenenfalls mit mindestens einer den in Stufe (2) eingesetzten Katalysator desaktivierenden Verbindung und
(b) mit mindestens einem Komplex eines späten Übergangsmetalls gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Aktivierungsmittels kontaktiert.

32. Katalysatorkomponente nach Anspruch 30 oder 31, bei der der Komplex eines späten Übergangsmetalls in einer Menge von $1 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ mmol pro Gramm des polymeren porösen Trägers geträgert ist.

33. Katalysatorkomponente nach Anspruch 30 oder 31, bei der der polymere poröse Träger eine Porosität von mehr als 10% aufweist.

34. Katalysatorkomponente nach Anspruch 33, bei der die Porosität zu mehr als 40% auf Poren mit einem Durchmesser von mehr als 10 000 Å beruht.

35. Nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältliche Polymerzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß

- in der ersten Polymerisationsstufe ein Propylenhomo- oder -copolymerisat entsteht, das zu mehr als 80 Gew.-% aus Propyleneinheiten besteht, einen in kaltem Xylol löslichen Anteil von weniger als 40 Gew.-% aufweist und 10–90 Gew.-% der Polymergeamtmenge ausmacht, und
- in der zweiten Polymerisationsstufe ein amorphes Polyethylen entsteht, das pro 1000 C insgesamt mehr als 50 Verzweigungen, eine Dichte von 0,830 bis 0,880 g/cm³ und einen Tg-Wert von weniger als –30°C aufweist.

36. Nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältliche Polymerzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß

- in der ersten Polymerisationsstufe ein Polyethylen, ein Polypropylen oder ein Propylen/Ethylen-Copolymerisat entsteht, das 10–90 Gew.-% der Polymergeamtmenge ausmacht, und
- in der zweiten Polymerisationsstufe ein Blockpolyethylen entsteht, das einen Schmelzpunkt von 100 bis 130°C und einen Tg-Wert von weniger als –30°C aufweist.

37. Nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältliche Polymerzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß

- in der ersten Polymerisationsstufe ein Copolymerisat von Ethylen mit mindestens einem α-Olefin (LLDPE) entsteht, das zu 80 bis 99 Gew.-% aus Ethyleneinheiten besteht und 10–90 Gew.-% der Polymergeamtmenge ausmacht,
- in der zweiten Polymerisationsstufe ein Polyethylen entsteht, das pro 1000 C insgesamt mehr als 5 Verzweigungen und eine Dichte von mehr als 0,880 g/cm³ aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figure 1

