(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 25 042 T3** 2005.10.20

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 746 574 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 25 042.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US95/01763**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 909 537.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 95/21874**
(86) PCT-Anmeldetag: **13.02.1995**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **17.08.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.12.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **16.01.2002**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **13.04.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.10.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08F 4/76**
C08F 4/62, C08F 4/02

(30) Unionspriorität:
195806 **14.02.1994** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:
Univation Technologies, LLC, Houston, Tex., US

(72) Erfinder:
JEJELOWO, Olukayode, Moses, Kingwood, US

(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81679 München

(54) Bezeichnung: **POLYMERISATIONSKATALYSATORSYSTEME, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG**

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

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft Katalysatoren, Katalysatorsysteme und Verfahren für deren Herstellung und Verwendung bei der Olefinpolymerisation. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Metallocen-Trägerkatalysatorsystem, das wenig oder keinen Aktivator oder Cokatalysator enthält, zur Polymerisation von Olefinen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] In der Vergangenheit wurden Metallocen-Katalysatoren zusammen mit einem Aktivator oder Cokatalysator eingesetzt, um einen aktiven Olefinpolymerisationskatalysator zu erzeugen. Zum Beispiel offenbarten W. Kaminsky et al., "Polymerization of Olefins With a Homogeneous Zirconium/Alumoxane Catalyst", Adv. Polyolefins [Proc. ACS Int. Symp.] Meeting Date 1985, 361–371, herausgegeben von Seymour et al., Plenum: New York, N. Y., veröffentlicht 1987, daß Cyclopentadienylkomplexe der allgemeinen Formel Cp_2MR_2 selbst aktive Polymerisationskatalysatoren sind, wobei Cp ein Cyclopentadienylrest ist, der substituiert oder unsubstituiert ist, M Ti, Zr oder Hf ist und R ein Alkyl ist. Wenn diese homogenen Katalysatoren mit einem Alkylaluminium oder Alumoxan in Kontakt gebracht werden, sind diese Katalysatoren besonders aktiv.

[0003] K. Soga et al., "Activation of SiO_2-Supported Zirconocene Catalysts by common trialkylaluminums", 194 Makromol. Chem. 3499–3504 (1993), beschrieben die Abscheidung eines Cp_2ZrCl_2-Metallocens auf SiO_2, das mit einer $Cl_2Si(CH_3)_2$-Verbindung umgesetzt worden war. Dieses Katalysatorsystem wird dann in ein Olefinpolymerisationsverfahren in Gegenwart eines Aluminiumalkyls eingebracht.

[0004] Die US-Patente Nr. 5 162 466 und 5 214 173 betreffen neutrale Cyclopentadienyldicarbolid-Komplexe von Ti, Zr und Hf ohne Träger als aktive Polymerisationskatalysatoren in Abwesenheit eines Cokatalysators. Diese Komplexe sind jedoch sehr schwierig und teuer zu synthetisieren.

[0005] Die WO 93/09148 beschreibt Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit einer steuerbaren erweiterten Molekulargewichtsverteilung. Es wird kein Metallocen-Trägerkatalysatorsystem beschrieben, bei dem die Menge einer Aluminiumverbindung auf einem Träger geringer als 1,5 Gew.-% des Katalysatorgesamtgewichts beträgt.

[0006] Es wäre sehr wünschenswert, einen aktiven Polymerisations-Trägerkatalysator zu besitzen, der Olefine polymerisieren kann, ohne einen Aktivator zu benötigen. In der Industrie besteht ein Bedarf nach einem einfachen Katalysatorsystem, das zur Polymerisation von Olefinen keinen Aktivator benötigt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die Erfindung betrifft im allgemeinen ein neues Polymerisationskatalysatorsystem. Bei einer Ausführungsform stellt die Erfindung ein Katalysatorsystem zur Verfügung, das einen Träger und eine Metallocen-Verbindung, welche wenigstens eine Halogen-Abgangsgruppe enthält, enthält. Das Katalysatorsystem der Erfindung enthält wenig Aktivator.

[0008] Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein wie in Anspruch 7 beanspruchtes Verfahren zur Verfügung gestellt.

[0009] In noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung des oben beschriebenen Katalysatorsystems zur Verfügung gestellt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Einführung

[0010] Diese Erfindung betrifft im allgemeinen ein Verfahren zur Verwendung von Trägerkatalysatorsystemen, die sich zur Polymerisation von Olefinen eignen. Wie zuvor erwähnt, ist es gut bekannt, daß Metallocen-Katalysatorverbindungen der allgemeinen Formel Cp_2MeA_2 ohne Cokatalysator aktive Polymerisationskatalysatoren sind, wobei Cp ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest ist, Me ein Übergangsmetall ist, insbesondere der Gruppe 4, 5 und 6, und A eine Alkyl-Abgangsgruppe ist. Wenn A Halogen ist, nimmt man auch an, daß diese Metallocen-Verbindungen der gleichen allgemeinen Formel wie oben Olefine nur in Gegenwart eines Cokatalysators polymerisieren. Überraschenderweise habe ich entdeckt, daß, wenn eine Metallocen-Verbindung, die wenigstens eine Halogen-Abgangsgruppe enthält, von einem Träger getragen wird, dies unerwarteterweise zu einem aktiven Polymerisationskatalysator führt, ohne daß dabei ein Cokatalysator oder eine Alkylaluminiumverbindung benötigt wird. Ebenso habe ich entdeckt, daß sehr geringe Mengen einer Gruppe-13-Metallverbindung, z. B. einer aluminiumhaltigen Verbindung, verwendet werden können, um die Aktivität des Katalysatorsystems dieser Erfindung zu erhöhen. Typischerweise wird im Stand der Technik ein viel höheres Molverhältnis einer Gruppe-13-Metallverbindung zu dem Übergangsmetall der Metallocen-Verbindung als 1 : 1 verwendet. Ich habe entdeckt, daß ein Verhältnis von weniger als 1 : 1 wirksam ist.

Verfahren und bei dem Verfahren verwendete Katalysatorsysteme

[0011] Die Erfindung stellt ein Metallocen-Trägerkatalysatorsystem zur Verfügung, das

a) einen Träger, der wenigstens eines der Gruppe, bestehend aus anorganischen Oxiden und anorganischen Chloriden, enthält,

b) wenigstens eine Gruppe-4-Übergangsmetall-Metallocenverbindung, die wenigstens eine Halogen-Abgangsgruppe enthält, und

c) eine Menge an metallorganischer Verbindung enthält, wobei das Molverhältnis des Metalls der metallorganischen Verbindung zum Übergangsmetall der Metallocenverbindung nicht mehr als 0,9 zu 1 beträgt.

[0012] Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Polymerisation und/oder Vorpolymerisation von Olefinen alleine oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Olefinen in Gegenwart eines aktiven Polymerisationskatalysators, der das Produkt des Inkontaktbringens eines Trägers, der wenigstens eines der Gruppe, bestehend aus anorganischen Oxiden oder anorganischen Chloriden, enthält, mit wenigstens einer Gruppe-4-Übergangsmetall-Metallocenverbindung, die wenigstens eine Halogen-Abgangsgruppe enthält, und gegebenenfalls einer metallorganischen Verbindung in einem Molverhältnis des Metalls der metallorganischen Verbindung zum Übergangsmetall der Metallocenverbindung von nicht mehr als 0,9 zu 1 enthält, zur Verfügung.

[0013] Der Metallocen-Katalysator der Erfindung ist eine Übergangsmetall-Metallocenverbindung mit sperrigen Liganden. Die Verbindung enthält eine Mehrzahl gebundener Atome, vorzugsweise Kohlenstoffatome, die eine Gruppe bilden, die cyclisch sein kann. Der sperrige Ligand ist ein Cyclopentadienylligand oder ein von Cyclopentadienyl abgeleiteter Ligand, der ein- oder mehrkernig sein kann, oder irgend ein anderer Ligand, der zu einer η-5-Bindung zum Übergangsmetall fähig ist. Ein oder mehrere sperrige Liganden können an das Übergangsmetallatom π-gebunden sein. Das Übergangsmetallatom kann ein Gruppe-4-, -5- oder -6-Übergangsmetall und/oder ein Übergangsmetall aus der Lanthaniden- und Aktinidenreihe sein. Andere Liganden können an das Übergangsmetall gebunden sein, wie z. B. wenigstens ein Halogen als eine Abgangsgruppe, die vom Übergangsmetall ablösbar ist. Der Katalysator kann von einer Verbindung der Formel

$[L]_mMe[Al]_n$

abgeleitet sein, wobei L ein sperriger Ligand ist, A wenigstens eine Halogen-Abgangsgruppe ist, Me ein Übergangsmetall ist und m und n derart sind, daß die Gesamtligandenvalenz der Übergangsmetallvalenz entspricht. Vorzugsweise ist der Katalysator vierfach koordiniert, so daß die Verbindung zu einem 1^+-Valenzzustand ionisierbar ist.

[0014] Die Liganden L und A können miteinander verbrückt sein, und wenn zwei Liganden L und/oder A vorhanden sind, können sie verbrückt sein. Die Metallocenverbindung kann Vollsandwichverbindungen, welche zwei Liganden L besitzen, die Cyclopentadienylliganden oder von Cyclopentadien abgeleitete Liganden sein können, oder Halbsandwichverbindungen mit einem Liganden L, der ein Cyclopentadienylligand oder ein davon abgeleiteter Ligand ist, umfassen.

[0015] Für die Zwecke dieser Patentschrift ist die Bezeichnung "Metallocen" so definiert, daß sie einen oder mehrere Cyclopentadienylreste in Kombination mit einem Übergangsmetall enthält. Die Metallocen-Verbindung der Erfindung umfaßt wenigstens eine Gruppe-17-Halogen- oder -halogenhaltige Verbindung, die an das Übergangsmetall der Metallocenverbindung gebunden ist.

[0016] Bei einer Ausführungsform wird die Metallocen-Katalysatorverbindung durch die allgemeine Formel $(Cp)_mMeA_nR'_p$ dargestellt, wobei Cp ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylring ist, Me ein Gruppe-4-Übergangsmetall ist, A Halogen ist und R' unabhängig ausgewählt ist als ein Halogen oder Kohlenwasserstoff- oder Hydrocarboxylgruppen mit 1–20 Kohlenstoffatomen, m = 1–3, n = 1–3, p = 0–3 und die Summe aus m + n + p der Oxidationsstufe von Me entspricht.

[0017] Bei einer anderen Ausführungsform wird die Metallocen-Katalysatorkomponente durch die Formeln:

$(C_5R'_m)_pR''_s(C_5R'_m)MeAQ_{2-p-x}$

und

$R''_s(C_5R'_m)_2MeAQ'$

dargestellt, wobei Me ein Gruppe-4-Übergangsmetall ist, $C_5R'_m$ ein substituiertes Cyclopentadienyl ist, jedes R', das gleich oder verschieden sein kann, ein Wasserstoff-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder zwei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sein können, um einen Teil eines C_4- bis C_6-Rings zu bilden, R'' ein oder mehrere oder eine Kombination aus einem kohlenstoff-, einem germanium-, einem silicium-, einem phosphor- oder einem stickstoffatomhaltigen Rest e) ist als Substitution an und Verbrückung von zwei $(C_5R'_m)$-Ringen oder Verbrückung von einem $(C_5R'm)$-Ring zurück an Me, wenn p = 0 und x = 1, ansonsten ist "x" immer gleich 0, jedes Q, das gleich oder verschieden sein kann, ein Aryl-, Alkyl-, Alkenyl-, Alkylaryl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 20 Kohlen-

stoffatomen oder Halogen ist, Q' ein Alkylidenrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen ist, A ein Halogen ist, s 0 oder 1 ist und, wenn s 0 ist, m 5 ist und p 0 oder 1 ist, und, wenn s 1 ist, m 4 ist und p 1 ist.

[0018] Verschiedene Formen der Katalysatorverbindungen des Metallocentyps können im Polymerisationsverfahren der Erfindung verwendet werden. Beispielhaft für die Entwicklung von Metallocen-Katalysatoren im Stand der Technik für die Polymerisation von Ethylen sind die Offenbarung des US-Patents Nr. 4 871 705 von Hoel, die des US-Patents Nr. 4 937 299 von Ewen et al. und die der EP-A-0 129 368, veröffentlicht am 26. Juli 1989, und die der US-Patente Nr. 5 017 714 und 5 120 867 von Welborn, Jr. Diese Veröffentlichungen lehren die allgemeine Struktur von Metallocen-Verbindungen und enthalten Alumoxan als den Cokatalysator. Keine dieser Druckschriften offenbart das Katalysatorsystem dieser Erfindung, eines, das keinen Alumoxan-Cokatalysator benötigt.

[0019] Ferner sind die Metallocen-Katalysatorverbindungen für die Erfindung u. a. monocyclopentadienylheteroatomhaltige Verbindungen. Diese Arten von Katalysatorverbindungen sind zum Beispiel in der Internationalen PCT-Veröffentlichung WO 92/00333, veröffentlicht am 9. Januar 1992, in den US-Patenten Nr. 5 057 475, 5 096 867, 5 055 438 und 5 227 440 und in der EP-A-0 420 436 und der WO 91/04257 beschrieben. Zusätzlich liegt es nicht außerhalb des Umfangs dieser Erfindung, daß die Katalysatorverbindungen diejenigen sein können, die in US-Patent Nr. 5 064 802 und in den PCT-Veröffentlichungen WO 93/08221 und WO 93/08199, veröffentlicht am 29. April 1993, beschrieben sind. Die Übergangsmetallkomponenten des Katalysatorsystems der Erfindung sind diejenigen der Gruppe 4, insbesondere Zirkonium, Titan und Hafnium. Das Übergangsmetall kann eine beliebige Oxidationsstufe besitzen, vorzugsweise +3 oder +4 oder eine Mischung davon. Alle Katalysatorsysteme der Erfindung können gegebenenfalls vorpolymerisiert sein oder in Verbindung mit einem Additiv oder einer Abfangkomponente verwendet werden, um die katalytische Produktivität zu steigern.

[0020] Für die Zwecke dieser Patentschrift kann die Bezeichnung "Träger" ein beliebiges anorganisches oder organisches Trägermaterial sein, vorzugsweise ein poröser Träger, wie z. B. Talk, anorganische Oxide, anorganische Chloride und harzartige Träger, wie z. B. Polyolefin- oder Polymerverbindungen. Geeignete anorganische Oxidmaterialien, die wünschenswerterweise eingesetzt werden, sind u. a. Gruppe-2, -3-, -4-, -5-, -13- oder -14-Metalloxide. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist das Trägermaterial u. a. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumaluminiumoxid und Mischungen davon. Andere anorganische Oxide, die entweder alleine oder in Kombination mit dem Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Siliciumaluminiumoxid verwendet werden können, sind Magnesiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid. Andere geeignete Trägermaterialien können verwendet werden, wie z. B. feinteilige Polyolefine, wie z. B. Polyethylen- oder Polymerverbindungen, und anorganische Verbindungen, wie z. B. Magnesiumdichlorid.

[0021] Es ist bevorzugt, daß der Träger des Katalysators eine Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 2,5 ml/g und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 10 bis 500 µ hat. Besonders bevorzugt liegt die Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m^2/g, das Porenvolumen bei 0,5 bis 2,0 ml/g und die mittlere Teilchengröße bei 20 bis 200 µm. Ganz besonders bevorzugt liegt der Oberflächenbereich bei 200 bis 400 m^2/g, das Porenvolumen bei 0,8 bis 2,0 mg/g und die mittlere Teilchengröße bei 30 bis 100 µm.

[0022] Bei einer anderen Ausführungsform, bei der der Träger Hydroxylgruppen besitzt, wird der Träger chemisch behandelt oder kalziniert, bis zu einem Grad, wo eine minimale Anzahl dieser Gruppen verbleibt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform, bei der der Träger Siliciumdioxid ist, wird der Träger auf eine Temperatur von bis zu 900°C kalziniert, vorzugsweise im Bereich zwischen 200°C bis 850°C, besonders bevorzugt 400°C bis 850°C, ganz besonders bevorzugt 600°C bis 850°C und am bevorzugtesten 700°C bis 850°C.

[0023] Bei einer Ausführungsform ist der Träger mit Oberflächenmodifizierungsmittel oberflächenmodifiziert, wie es in US-Patent Nr. 5 124 418 beschrieben ist.

[0024] Bei einer anderen Ausführungsform wird der poröse Träger gegebenenfalls mit einer metallorganischen Verbindung, wie z. B. Lithiumalkylen, Magnesiumalkylen, Magnesiumalkylhalogeniden, Aluminiumalkylen, Siliciumalkyl, Siliciumalkoxiden, Siliciumalkylhalogeniden und Alumoxanen, in Kontakt gebracht. Die bevorzugteren metallorganischen Verbindungen sind Aluminiumalkyle und Magnesiumalkyl. Die bevorzugtesten metallorganischen Verbindungen sind Alumoxane und Aluminiumalkyle, zum Beispiel Methylalumoxan (MAO), Triethylaluminium (TEAL), Trimethylaluminium (TMAL), Triisobutylaluminium (TIBAL) und Tri-n-hexylaluminium (TNHAL). Das Molverhältnis der Menge an metallorganischer Verbindung zum Übergangsmetall der Metallocenverbindung beträgt nicht mehr als 0,9 zu 1, vorzugsweise weniger als 0,6 zu 1, noch bevorzugter weniger als 0,4 zu 1, sogar noch bevorzugter weniger als 0,2 zu 1 und am bevorzugtesten weniger als 0,1 zu 1.

[0025] Bei einer bevorzugten Form ist das Katalysatorsystem im wesentlich frei von einer Gruppe-13-Metallverbindung. Die Bezeichnung "im we-

sentlichen frei" ist so definiert, daß sie bis zu 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, einer Gruppe-13-Metallverbindung beträgt. Die Katalysatorsysteme der Erfindung enthalten vorzugsweise weniger als 1,25 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, einer Gruppe-13-Metallverbindung.

[0026] In noch einer anderen Ausführungsform ist das Katalysatorsystem der Erfindung frei von jeglicher anderen Komponente, die das Katalysatorsystem der Erfindung materiell aktiviert. Die Bezeichnung "frei von jeglicher anderen Komponente, die materiell aktiviert" ist so definiert, daß sie jede beliebige Komponente umfaßt, die die Gesamtaktivität des Katalysatorsystems nicht um mehr als 33 Prozent erhöht.

[0027] In noch einer anderen Ausführungsform enthält das Katalysatorsystem keine aktivierende Komponente (mit Ausnahme des Trägers), die sich mit der Metallocenverbindung in dem Maße assoziiert, daß mehr als 15 Prozent, vorzugsweise 10 Prozent und besonders bevorzugt 5 Prozent des Metallocens in dem Katalysatorsystem mit der Verbindung assoziiert ist. Daher dient, wenn es irgendeinen Einschluß einer Abfang- oder anderen Komponente gibt, die dazu dient, die einzelnen Metallocenverbindungsmoleküle zu aktivieren, ein solcher Einschluß nicht dazu, mehr als 15 Prozent, vorzugsweise nicht mehr als 10 Prozent und besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Prozent des in dem Katalysatorsystem vorhanden Metallocens zu aktivieren.

[0028] Es ist bevorzugt, daß das Katalysatorsystem durch Inkontaktbringen eines Trägers mit einer Metallocenverbindung, um das fertige Katalysatorsystem zu bilden, hergestellt wird.

[0029] Bei einer Ausführungsform ist das fertige Katalysatorsystem nach einem Zeitraum fertiggestellt, der ausreicht, daß der Großteil der Metallocenverbindung in den porösen Träger eindringt, wobei der Zeitraum zwischen 0 bis 10 Minuten bis 24 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 12 Stunden, besonders bevorzugt 45 Minuten bis 6 Stunden, noch bevorzugter 1,5 Stunden bis 3 Stunden und sogar noch bevorzugter 1,5 Stunden bis 2,5 Stunden und am bevorzugtesten 1 Stunde bis 2 Stunden beträgt.

[0030] Bei einer anderen Ausführungsform umfaßt das fertige Katalysatorsystem wenigstens 15 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% der Metallocenverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht des gebildeten Katalysatorsystems. Es ist beabsichtigt, daß der poröse Träger mit der Metallocenverbindung in einer inerten Lösung in Kontakt gebracht und weitgehend getrocknet wird. Die inerte Lösung kann zum Beispiel Toluol, Heptan, Isopentan und Mischungen davon sein. Das Katalysatorsystem eignete sich in einem Aufschlämmungszustand, jedoch ist ein halbgetrockneter oder getrockneter Zustand bevorzugt. Es ist ebenfalls beabsichtigt, daß das Katalysatorsystem, wenn es einmal gebildet und weitgehend getrocknet ist, wenigstens einmal in einer inerten Lösung gewaschen werden kann, die entweder identisch oder verschieden von der inerten Lösung ist, in der der Katalysator ursprünglich gebildet wurde.

[0031] Bei einer Ausführungsform der Erfindung kann das Metallocen-Katalysatorsystem in Kombination mit wenigstens einem anderen Metallocen, das im Stand der Technik gut bekannt ist, verwendet werden, um die Eigenschaften des erwünschten Polymers zu steuern. Es ist bevorzugt, daß ein Molverhältnis des Katalysators dieser Erfindung zum anderen Katalysator vorzugsweise 1 : 19 bis 19 : 1, besonders bevorzugt 1 : 3 bis 3 : 1, noch bevorzugter 1 : 2 bis 2 : 1 und ganz besonders bevorzugt 1 : 1 beträgt.

Polymerisationsverfahren

[0032] Das Katalysatorsystem wird zur Polymerisation von Monomeren und gegebenenfalls Comonomeren in einem beliebigen Polymerisations- oder -vorpolymerisationsverfahren in der Gas-, Aufschlämmungs- oder Lösungsphase verwendet; selbst ein Hochdruck-Autoklavenverfahren kann verwendet werden. Bei der bevorzugten Ausführungsform wird ein Gasphasenverfahren verwendet.

[0033] Bei der bevorzugten Ausführungsform betrifft diese Erfindung die Gasphasenpolymerisations- oder -copolymerisationsreaktionen, die die Polymerisation oder gegebenenfalls Vorpolymerisation von einem oder mehreren der alpha-Olefinmonomere mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, umfassen. Die Erfindung ist besonders gut geeignet für die Copolymerisationsreaktionen, die die Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren, zum Beispiel alpha-Olefinmonomeren von Ethylen, Propylen, Buten-1, Penten-1, 4-Methylpenten-1, Hexen-1, Octen-1, Decen-1 und cyclischen Olefinen, wie z. B. Styrol, umfassen. Andere Monomere sind u. a. polare Vinyl-, Dein-, Norbornen-, Acetylen- und Aldehydmonomere. Vorzugsweise wird ein Copolymer von Ethylen oder Propylen erzeugt. Vorzugsweise ist das Comonomer ein alpha-Olefin mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bei einer anderen Ausführungsform wird Ethylen mit wenigstens zwei Comonomeren polymerisiert, um ein Terpolymer zu bilden.

[0034] Bei einer Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung wird/werden das/die Olefin(e) in Gegenwart des Katalysatorsystems der Erfindung vor

der eigentlichen Polymerisation vorpolymerisiert. Die Vorpolymerisation kann chargenweise oder kontinuierlich in der Gas-, Lösungs- oder Aufschlämmungsphase einschließlich bei erhöhten Drücken durchgeführt werden. Die Vorpolymerisation kann mit irgendeinem alpha-Olefinmonomer oder irgendeiner alpha-Olefinmonomerkombination und/oder in Gegenwart eines beliebigen Molekulargewichtssteuerungsmittels, wie z. B. Wasserstoff, stattfinden. Für Details zur Vorpolymerisation siehe US-Patent Nr. 4 923 833 und 4 921 825 und EP-B-0279 863, veröffentlicht am 14. Oktober 1992.

[0035] Bei einem Gasphasenpolymerisationsverfahren wird typischerweise ein kontinuierlicher Kreislauf verwendet, wobei in einem Teil des Kreislaufs, in einem Reaktor, ein im Kreis laufender Gasstrom, der auch als ein Recycle-Strom oder Fließmedium bekannt ist, in dem Reaktor durch die Polymerisationswärme erwärmt wird. Diese Wärme wird in einem anderen Teil des Kreislaufs durch ein Kühlsystem außerhalb des Reaktors entzogen.

[0036] Im allgemeinen wird bei einem Gas-Fließbettverfahren zur Polymerherstellung aus Monomeren ein Gasstrom, der ein oder mehrere Monomere enthält, kontinuierlich durch ein Fließbett in Gegenwart eines Katalysators unter reaktiven Bedingungen im Kreis geführt. Der Gasstrom wird von dem Fließbett abgezogen und zurück in den Reaktor geführt. Gleichzeitig wird Polymerprodukt von dem Reaktor entfernt, und neues oder frisches Monomer wird zugegeben, um das polymerisierte Monomer zu ersetzen.

[0037] Der Katalysator wird durch einen Katalysatorzufuhrmechanismus entweder kontinuierlich oder periodisch in den Reaktor eingebracht, wie es im Stand der Technik bekannt ist. Üblicherweise ist der Katalysator in einem Gefäß mit einem Mechanismus zur Steuerung der in den Reaktor einzuspritzenden Katalysatormenge enthalten. Typischerweise wird der Katalysator mit einem Gas, wie z. B. Stickstoff, in die Reaktion eingebracht oder kann als eine Aufschlämmung in einem inerten flüchtigen Lösungsmittel eingebracht werden.

[0038] Bei dieser Erfindung ist beabsichtigt, daß die Temperatur und der Druck des Verfahrens, bei dem das Katalysatorsystem der Erfindung verwendet werden kann, manipuliert werden können, um die Katalysatorproduktivität zu steigern.

Polymere, Produkte und Anwendungen

[0039] In manchen Fällen, wo es notwendig ist, die Verarbeitbarkeit zu verbessern und die Endproduktseigenschaften einzustellen, werden die durch diese vorliegende Erfindung erzeugten Polymere mit verschiedenen anderen Polymeren, die im Stand der Technik gut bekannt sind, zum Beispiel LLDPE, LDPE, HDPE, PP, PB, EVA, zu Mono- oder Mehrschichtfilmen vermischt oder coextrudiert. Die durch das Verfahren der Erfindung erzeugten Polymere sind bei solchen Formverfahren wie u. a. Film-, Folien- und Faserextrusion und -coextrusion sowie Blasformen, Spritzgießen und Rotationsformen geeignet. Folien sind u. a. geblasene oder gegossene Folien in Monoschicht- oder Mehrschichtkonstruktionen, die durch Coextrusion oder durch Laminierung gebildet werden. Solche Folien sind als Schrumpffolien, Haftfolien, Streckfolien, Dichtungsfolien, orientierte Folien, Imbißverpackungen, hochbeanspruchbare Beutel, Einkaufstaschen, Verpackungen für gebackene und gefrorene Lebensmittel, medizinische Verpackungen, industrielle Verkleidungen, Membrane usw. und Anwendung mit und ohne Kontakt zu Lebensmitteln geeignet. Faserbildungsverfahren sind u. a. Schmelzspinn-, Lösungsspinn- und Schmelzblasfaserverfahren. Solche Fasern können in Woven- oder Nonwoven-Form zur Herstellung von Filtern, Windelstoffen, medizinischen Kleidungsstücken, Geotextilien usw. verwendet werden. Allgemeine extrudierte Gegenstände sind u. a. medizinische Schläuche, Draht- und Kabelüberzüge, Geomembranen und Teichfolien. Formgepreßte Gegenstände sind u. a. ein- und mehrschichtige Konstruktionen in Form von Flaschen, Tanks, großen hohlen Gegenständen, steifen Lebensmittelbehältern und Spielwaren usw.

BEISPIELE

[0040] Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung, einschließlich repräsentativer Vorteile und Einschränkungen davon, werden die folgenden Beispiele angeboten.

[0041] Für die Zwecke dieser Patentschrift wird das MG (Molekulargewicht) eines Polymers mit einem Water-Gelpermeationschromatographen, der mit Ultrastyrogel-Säulen und einem Brechungsindexdetektor ausgestattet ist, ermittelt. Bei dieser Entwicklung wurden die Betriebstemperaturen des Instruments auf 145°C eingestellt, das Elutionslösungsmittel war Trichlorbenzol, und die Kalibrierungsstandards waren u. a. sechzehn Polystyrole mit genau bekanntem Molekulargewicht, das von einem Molekulargewicht von 500 bis zu einem Molekulargewicht von 5,2 Millionen reichte, und ein Polyethylenstandard, NBS 1475.

Beispiel 1

[0042] 10 g Davison-948-Siliciumdioxid, auf 850°C dehydriert, wurden in 60 cm^3 Hexan bei 21°C suspendiert, und eine 20-cm^3-Toluollösung von 0,43 g $(^nPrCp)_2ZrCl_2$ wurde zugegeben. Nach 1 Stunde wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, um ein freifließendes Pulver zu ergeben. Dies führte zu einem Katalysatorsystem mit 1 Gew.-% Zr. Die Ele-

mentaranalyse des Siliciumdioxids zeigte, daß es 0,06 Gew.-% Al enthielt. Dieses Katalysatorsystem der Erfindung hat ein Al : Zr-Molverhältnis von 0,2 : 1.

[0043] Eine 0,2-g-Probe des oben beschriebenen 850°C-Siliciumdioxids wurde in ein Katalysatorhalterohr als eine Bodenschicht Siliciumdioxid gegeben, dazu wurden 0,5 g des oben beschriebenen Katalysators auf Siliciumdioxidträger gegeben, dann wurde eine zweite Schicht aus 0,2 g 850°C-Siliciumdioxid als eine Deckschicht zugegeben, so daß das Metallocen auf Siliciumdioxidträger zwischen zwei Schichten aus 850°C-behandeltem Siliciumdioxid eingeschlossen war. Dieses Katalysatorhalterohr wurde inzwischen so festgeklammert, daß es nicht geschüttelt wurde. Dieser Katalysatoraufbau wurde dann unter N_2-Druck in einen halbkontinuierlichen Gasphasenreaktor gegeben. Der Reaktor wurde nicht mit irgendeinem Abfangmittel, wie z. B. Aluminiumalkylen, behandelt. Anschließend wurde eine Beschickung von 1-Buten in Ethylen bei 100°C in den Reaktor gegeben. Der Druck in dem Reaktor wurde durch kontinuierliches Zuführen von 5 Mol-% 1-Buten in Ethylen konstant gehalten, um eine etwaige Druckänderung aufgrund der Polymerisation auszugleichen. Nach 1 Stunde wurden 2 Gramm Polymer gewonnen. Das resultierende Polymer hatte ein MG von 27682.

Beispiel 2

[0044] 10 g Davison-948-Siliciumdioxid, auf 850°C dehydriert, wurden in 100 cm^3 Heptan bei 21°C suspendiert, und eine 25-cm^3-Toluollösung von 2,6 g $(^nPrCp)_2ZrCl_2$ wurde zugegeben. Nach 4 Stunden wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, um ein freifließendes Pulver zu ergeben. Dies führte zu einem Katalysatorsystem mit 5 Gew.-% Zr. Eine Probe (5 g) dieses Katalysators wurde in 50 cm^3 Toluol suspendiert, und 1,6 cm^3 10 gew.-%iges Methylalumoxan in Toluol wurden bei 21°C zugegeben. Nach 1 Stunde wurde der resultierende fertige Katalysator unter Vakuum zu einem freifließenden Katalysator getrocknet. Das Katalysatorsystem enthielt 1,2 Gew.-% Al, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysatorsystems. Dieses Katalysatorsystem der Erfindung hat ein Al : Zr-Molverhältnis von 0,9 : 1.

[0045] Eine 0,5-g-Probe des oben beschriebenen fertigen Katalysators auf Siliciumdioxidträger wurde in ein Katalysatorhalterohr eingewogen. Dieses Katalysatorhalterohr wurde inzwischen so festgeklammert, daß es nicht geschüttelt wurde. Dieser Katalysatoraufbau wurde dann unter N_2-Druck in einen halbkontinuierlichen Gasphasenreaktor gegeben. Der Reaktor wurde nicht mit einem Abfangmittel behandelt. Anschließend wurde eine Beschickung von 1-Buten in Ethylen bei 85°C in den Reaktor gegeben. Der Druck in dem Reaktor wurde durch kontinuierliches Zuführen von 5 Mol-% 1-Buten in Ethylen konstant gehalten, um eine etwaige Druckänderung aufgrund der Polymerisation auszugleichen. Nach 1 Stunde wurden 3 Gramm Polymer gewonnen. Das resultierende Polymer hatte ein MG von 125098.

[0046] Obwohl die vorliegende Erfindung durch Bezug auf spezielle Ausführungsformen beschrieben und veranschaulicht wurde, werden die Durchschnittsfachleute erkennen, daß die Erfindung sich für Variationen eignet, die nicht notwendigerweise hier veranschaulicht sind. Zum Beispiel liegt es nicht außerhalb des Umfangs dieser Erfindung, wenigstens zwei der Katalysatorverbindungen oder Katalysatorsysteme der Erfindung zu vermischen oder den Katalysator der Erfindung mit irgendeinem anderen, im Stand der Technik bekannten Katalysator oder Katalysatorsystem, zum Beispiel einem herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysator oder -Katalysatorsystem oder einem Metallocen/Aktivator-System, wobei der Aktivator ionische Aktivatoren oder Alumoxane oder Kombinationen davon umfaßt, zu verwenden. Es ist auch beabsichtigt, daß Metallocenverbindung mit anderen Abgangsgruppen, anders als Halogen, mit den Katalysatoren dieser Erfindung vermischt werden können. Aus diesem Grund sollte daher zum Zwecke der Bestimmung des wahren Umfangs der vorliegenden Erfindung einzig und allein Bezug genommen werden auf die beigefügten Ansprüche.

Patentansprüche

1. Ein Metallocen-Trägerkatalysatorsystem, das
a) einen Träger, der wenigstens eines der Gruppe, bestehend aus anorganischen Oxiden und anorganischen Chloriden, enthält,
b) wenigstens eine Gruppe-4-Übergangsmetall-Metallocenverbindung, die wenigstens eine Halogen-Abgangsgruppe enthält, und
c) eine Menge an metallorganischer Verbindung enthält, wobei das Molverhältnis des Metalls der metallorganischen Verbindung zum Übergangsmetall der Metallocenverbindung nicht mehr als 0,9 zu 1 beträgt.

2. Das Katalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem das Molverhältnis weniger als 0,4 zu 1 beträgt.

3. Das Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 oder 2, bei dem die metallorganische Verbindung ein Alkylalumoxan, vorzugsweise Methylalumoxan, enthält.

4. Das Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 oder 2, bei dem der Träger Siliciumdioxid enthält.

5. Das Katalysatorsystem nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, das aus den Komponenten a), b) und c) besteht.

6. Das Katalysatorsystem nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Verhältnis des Me-

talls der metallorganischen Verbindung zum Übergangsmetall der Metallocenverbindung weniger als 0,9 zu 1 beträgt.

7. Ein Verfahren zur Polymerisation und/oder Vorpolymerisation von Olefinen alleine oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Olefinen in Gegenwart eines aktiven Polymerisationskatalysators, der das Produkt des Inkontaktbringens eines Trägers, der wenigstens eines der Gruppe, bestehend aus anorganischen Oxiden oder anorganischen Chloriden, enthält, mit wenigstens einer Gruppe-4-Übergangsmetall-Metallocenverbindung, die wenigstens eine Halogen-Abgangsgruppe enthält, und gegebenenfalls einer metallorganischen Verbindung in einem Molverhältnis des Metalls der metallorganischen Verbindung zum Übergangsmetall der Metallocenverbindung von nicht mehr als 0,9 zu 1 enthält.

8. Das Verfahren nach Anspruch 7, bei dem der aktive Katalysator ein Molverhältnis von weniger als 0,4 zu 1 hat.

9. Das Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem die metallorganische Verbindung ein Alkylalumoxan, vorzugsweise Methylalumoxan, enthält.

10. Das Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 9, bei dem der Träger Siliciumdioxid enthält.

11. Das Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 10, bei dem das Katalysatorsystem aus dem Produkt des Inkontaktbringens eines Trägers, der wenigstens eines der Gruppe, bestehend aus anorganischen Oxiden oder anorganischen Chloriden, enthält, mit wenigstens einer Gruppe-4-Übergangsmetall-Metallocenverbindung, die wenigstens eine Halogen-Abgangsgruppe enthält, und gegebenenfalls einer metallorganischen Verbindung in einem Molverhältnis des Metalls der metallorganischen Verbindung zum Übergangsmetall der Metallocenverbindung von nicht mehr als 0,9 zu 1 besteht.

12. Das Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 11, bei dem das Molverhältnis des Metalls der metallorganischen Verbindung, falls vorhanden, zum Übergangsmetall der Metallocenverbindung weniger als 0,9 zu 1 beträgt.

13. Das Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 12, bei dem kein Cokatalysator eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen