



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 17 467 T2** 2006.02.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 259 553 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 17 467.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/29197**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 973 781.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/029096**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.10.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **26.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.11.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.01.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 10/00** (2006.01)
C08F 4/645 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
422533 **21.10.1999** **US**

(73) Patentinhaber:
**ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,
US**

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**CROWTHER, J., Donna, Seabrook, US;
RODRIGUEZ, George, Houston, US**

(54) Bezeichnung: **CARBENIUM-AKTIVIERTE POLYMERISATIONS-KATALYSATOREN MIT HOHER AKTIVITÄT**

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

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

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung betrifft Olefincopolymerisationsverfahren unter Verwendung von substituierten Hafnocenkatalysatorverbindungen mit nicht-koordinierenden Anionen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Olefinpolymere, die Ethylen und mindestens ein oder mehrere α -Olefin(e) und gegebenenfalls ein oder mehrere Diolefin(e) umfassen, bilden ein großes Segment von Polyolefinpolymeren und werden hier als "Ethylenopolymere" bezeichnet. Solche Polymere liegen im Bereich von kristallinen Polyethylenopolymeren bis zu größtenteils amorphen Elastomeren, mit einem neuen Bereich der semikristallinen "Plastomere" dazwischen. Insbesondere Ethylenopolymere sind jetzt eine gut etablierte Klasse industrieller Polymere mit einer Vielfalt von Verwendungen, die mit ihren einzigartigen Eigenschaften verbunden sind, wie elastomeren Eigenschaften und ihrer thermooxidativen Stabilität. Die Verwendungen der Plastomere schließen allgemeine thermoplastische Olefine, Folien, Draht- und Kabelbeschichtungen, Polymermodifikation (durch Einschluss in Gemische mit anderen Polyolefinen), Spritzgießen, Schäume, Fußbekleidung, Folienmaterial, funktionalisierte Polymere (wie durch freiradikalische Pfropfaddition polarer Monomere) und Komponenten in Klebstoff- und Dichtungsmassenverbindungen ein.

[0003] Kommerziell hergestellte Ethylenopolymere sind traditionell durch Ziegler-Natta-Polymerisation mit Katalysatorsystemen hergestellt worden, die größtenteils auf Vanadium oder Titan basieren. Neuere Metallocenkatalysatorverbindungen haben aufgrund ihres leichten Einbaus von größerem Monomereinschluss und potentiellen Anstiegen der Polymerisationsaktivitäten die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Die US-A-5 324 800 beschreibt Metallocene mit substituierten und unsubstituierten Cyclopentadienylliganden, die zur Herstellung von Olefinpolymeren mit hohem Molekulargewicht einschließlich linearen Copolymeren von Ethylen mit geringen Mengen α -Olefin Copolymeren mit niedriger Dichte geeignet sind.

[0004] Außerdem ist Polypropylen ein wichtiges industrielles Polymer. Insoweit Katalysatoren für diese Polymerisationen verbessert werden können, liefert ihre Verwendung wirtschaftliche Vorteile.

[0005] Es sind nicht-koordinierende Anionen bekannt, die als Katalysatorkomponenten mit solchen Metallocenen brauchbar sind. Der Begriff "nicht-koordinierendes Anion" ist nun auf dem Sektor der Olefinpolymerisation sowohl bei Koordinations- als auch bei Einschubpolymerisation und carbokationischer Polymerisation ein anerkannter Begriff. Die nicht-koordinierenden Anionen wirken als elektronisch stabilisierende Co-Katalysatoren oder Gegenionen für kationische Metallocene, die für die Olefinpolymerisation aktiv sind. Der Begriff "nicht-koordinierendes Anion" wie hier und in den Literaturstellen verwendet gilt sowohl für nicht-koordinierende Anionen als auch für schwach koordinierende Anionen, die nicht so stark mit dem kationischen Komplex koordiniert sind, so dass sie gegenüber Ersetzen durch olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Monomere an der Insertionsstelle labil sind. Die US-A-5 198 401 beschreibt ein bevorzugtes nicht-koordinierendes Anion Tetra(perfluorphenyl)bor, $[B(pfp)_4]^-$ oder $[B(C_6F_5)_4]^-$, wobei die perfluorierten Phenylliganden an dem Bor das Gegenion labil und stabil gegenüber potentiell nachteiligen Reaktionen mit den Metallkationkomplexen machen.

[0006] Die Nützlichkeit von ionischen Katalysatoren auf Metallocenbasis bei der Hochtemperatur-Olefinpolymerisation ist in den US-A-5 408 017, US-A-5 767 208, EP-A-0 612 768 und WO 96/33227 beschrieben. Jede Schrift spricht geeignete Metallocenkatalysatoren für Hochtemperaturverfahren für die Olefincopolymerisation an. Ethylen/ α -Olefin-Copolymere mit hohem Molekulargewicht sind ein Gegenstand der EP-A-0 612 768 und werden durch Katalysatorsysteme auf Basis von Bis(cyclopentadienyl/indenyl/fluorenyl)hafnocenen angesprochen, die mit einer Alkylaluminiumverbindung und einer ionisierenden ionischen Verbindung kombiniert werden, die ein nicht-koordinierendes Anion liefert.

[0007] Verbesserte Katalysatorsysteme für die Olefinpolymerisation sind industriell brauchbar.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG

[0008] Die Erfindung betrifft somit auf besondere Weise substituierte, verbrückte Hafnocenkatalysatorkomplexe, die mit Co-Katalysatoren aktiviert sind, wobei die besondere Auswahl von Katalysator und Aktivator zu unerwartet hohen Katalyseaktivitäten führt, sodass Olefin-Copolymere und Copolymere mit überraschend ho-

hen Herstellungsraten hergestellt werden können. Genauer gesagt betrifft die Erfindung Katalysatoren zum Polymerisieren von Olefinen unter überkritischen oder Lösungspolymerisationsbedingungen bei einer Reaktionstemperatur von oder oberhalb von 60 °C bis 225 °C oder darunter. Erfindungsgemäß brauchbare besondere Monomere schließen Ethylen und/oder Propylen und ein oder mehrere Comonomere ein, die zur Einschubpolymerisation mit einem Hafnocenkatalysatorkomplex fähig sind, der von A) Biscyclopentadienylhafnium-metallorganischer Verbindung mit i) mindestens einem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden oder mit aromatischem kondensierten Ring substituierten Cyclopentadienylliganden ohne zusätzliche Substituenten an dem Liganden, ii) einem substituierten oder unsubstituierten, mit aromatischem kondensierten Ring substituierten Cyclopentadienylliganden und iii) einer kovalenten Brücke, die die beiden Cyclopentadienylliganden miteinander verknüpft, wobei die Brücke ein einziges Kohlenstoff- oder Siliciumatom plus zusätzliche Anteile umfasst, die die Wertigkeit des Kohlenstoff- oder Siliciumatoms ausgleichen, und B) einem aktivierenden Co-Katalysator abgeleitet ist, vorzugsweise einer ionischen Vorläuferverbindung, die ein halogeniertes Tetraaryl-substituiertes Gruppe-13-Anion und ein Carbenium-Kation umfasst.

DEFINITIONEN

[0009] Carbeniumkationen sind Kationen, bei denen Kohlenstoff eine formelle Wertigkeit von 3 besitzt, was es mit einer Ladung von plus 1 versieht. Eine solche Spezies ist hoch Lewis-sauer und ist ein brauchbarer Metallocenaktivator. Isoelektronische oder isostrukturelle Kationen, bei denen der Kohlenstoff durch z.B. Si ersetzt ist, sind ebenfalls brauchbar.

[0010] Cyclopentadienylliganden sind solche Liganden, die einen Cyclopentadienyanionen Kern besitzen. Diese können unsubstituiert oder mit Kohlenwasserstoffgruppen substituiert sein, wie sie nachfolgend definiert sind. Sie können Teil eines kondensierten Ringsystems sein, wie Indenyl und Fluorenyl. Entsprechend ist die Verwendung von Heteroatom enthaltenden Cyclopentadienylringen oder kondensierten Ringen, bei denen ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom der Gruppe 14, 15 oder 16 eines der Ringkohlenstoffatome in dem Cyclopentadienylring oder in einem kondensierten Ring ersetzt, der mit dem Cyclopentadienylring kondensiert ist, im Bereich von Cyclopentadienyl. Die wichtige Komponente eines Cyclopentadienylliganden für diese Offenbarung besteht darin, dass der Ligand den aromatischen, im Wesentlichen planaren, 5-gliedrigen Ring des Cyclopentadienid anions beibehält. Die Begriffe "Indenyl"- und "Fluorenyl"-Liganden sind deshalb im Bereich von Cyclopentadienyl. Wenn diese Offenbarung auf Cyclopentadienid selbst Bezug nehmen will, verwendet sie Cyclopentadienid oder Cyclopentadienyanion. Siehe z.B. die Lehre der WO 98/37106 mit gemeinsamer Priorität mit der USSN 08/999 214, eingereicht am 29. Dezember 1997, und die WO 98/41530 mit gemeinsamer Priorität mit der USSN 09/042 378, eingereicht am 13. März 1998.

[0011] Cyclopentadienylsubstituenten R und R' schließen typischerweise eine oder mehrere C₁- bis C₃₀-Kohlenwasserstoff- oder -Kohlenwasserstoffsilylgruppen ausgewählt aus Gruppen mit linearer, verzweigter, cyclischer, aliphatischer, aromatischer oder kombinierter Struktur ein, einschließlich kondensierte Ring- oder abhängende Anordnungen. Beispiele schließen Methyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Neopentyl, Phenyl, n-Hexyl, Cyclohexyl und Benzyl ein.

[0012] T ist eine Brücke mit zwei Arylgruppen, die jeweils mit einer C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoff- oder -Kohlenwasserstoffsilylgruppe substituiert ist, von denen mindestens eine ein linearer C₃- oder größerer Substituent ist. Die Brückensubstituenten umfassen vorzugsweise lineares oder verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl, oder C₁- bis C₂₀-substituiertes Silyl, substituierte Phenylgruppen, wobei sich die Alkyl- oder substituierten Silyl-Substituenten in den p- oder m-Positionen der Arylgruppen befinden, wobei vorzugsweise mindestens einer der Alkylsubstituenten ein C₃- oder höherer linearer n-Alkylsubstituent ist, vorzugsweise C₄ oder höher. Besondere Beispiele schließen Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl usw. ein.

[0013] Q sind Hafnocenliganden, die durch den Aktivator abstrahiert werden können und sind Liganden, in die ein Olefinmonomer inserieren kann, während die Polymerisation stattfindet. Besondere Substituenten Q schließen fluorierte Arylgruppen, vorzugsweise perfluorierte Arylgruppen ein, und schließen substituierte Gruppen Q mit Substituenten zusätzlich zu der Fluorsubstitution ein, wie fluorierte Kohlenwasserstoffgruppen. Bevorzugte fluorierte Arylgruppen schließen Phenyl, Biphenyl, Naphthyl und Derivate davon ein. Die Offenbarungen der US-A-5 198 401, US-A-5 296 433, US-A-5 278 119, US-A-5 447 895, US-A-5 688 634, US-A-5 895 771, WO 93/02099, WO 97/29845, WO 99/43717, WO 99/42467 und die gleichzeitig abhängige USSN 09/261 627, eingereicht am 3. März 1999 und deren äquivalente WO 99/45042 sind besonders lehrreich bezüglich geeigneter Substituenten Q.

[0014] Für die Zwecke dieser Anmeldung bedeutet der Begriff "Kohlenwasserstoff" oder "Kohlenwasserstoff-

rest" solche Verbindungen oder Gruppen, die im Wesentlichen einen Kohlenwasserstoffcharakter besitzen, optional aber nicht mehr als etwa 10 Mol.% von Kohlenstoff verschiedene Atome wie Bor, Silicium, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor enthalten. "Kohlenwasserstoffsilyl" ist beispielsweise Dialkyl- und Trialkylsilyle, jedoch nicht darauf beschränkt.

[0015] Alkyl ist ein Rest auf der Basis von aliphatischem Kohlenwasserstoff. Dieses Grundgerüst kann durch jede beliebige Zahl von anderen Alkyl- oder Arylsubstituenten substituiert sein, wie in der Technik bekannt ist.

[0016] Aryl ist ein Rest auf der Basis von aromatischem Kohlenwasserstoff. Dieses Grundgerüst kann durch jede beliebige Zahl von anderen Aryl- oder Alkylsubstituenten substituiert sein, wie in der Technik bekannt ist.

[0017] NCA ist ein nicht-kordiniertes Ion. Dieser Begriff umschließt Anionen, die koordinieren, dies jedoch noch schwach tun. Entscheidend ist, dass ankommendes Olefinmonomer in der Lage ist, bei einem Polymerisationsverfahren NCA zu ersetzen.

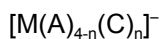
DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die erfindungsgemäßen verbrückten Hafniumverbindungen schließen solche mit einem einzigen substituierten Kohlenstoff- oder Siliciumatom ein, das zwei Cyclopentadienyl (Cp) enthaltende Liganden der Hafniummetallzentren verbrückt. Die Cp-Liganden sind entweder substituiert oder unsubstituiert, vorzugsweise substituiert. Die Brücke ist entweder Methylenyl- oder Silylenyl-basiert und ist substituiert oder unsubstituiert, vorzugsweise substituiert.

[0019] Spezifische verbrückte Hafniumkatalysatoren schließen jene ein, die abgeleitet sind von: (1) Komplexen auf Indenylbasis wie den Isomeren oder Mischungen von (para-n-Butylphenyl)(para-t-butylphenyl)methylen(fluorenyl)(indenyl)hafniumdimethyl, (para-n-Propylphenyl)(para-methylphenyl)(fluorenyl)(indenyl)hafniumdimethyl, Di(para-n-butylphenyl)methylen(2,7-di-tert-butylfluorenyl)(indenyl)hafniumdimethyl, (para-n-Butylphenyl)(para-t-butylphenyl)methylen(2,7-di-tert-butylfluorenyl)(indenyl)hafniumdimethyl, (para-n-Butylphenyl)(para-t-butylphenyl)methylen(2,7-dimethylfluorenyl)(indenyl)hafniumdibenzyl und Di(para-n-butylphenyl)methylen(fluorenyl)(indenyl)hafniumdimethyl und (2) Komplexen auf Fluorenylbasis wie Di(para-n-propylphenyl)methylen(2,7-di-tert-butyl-5-methylfluorenyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl und (3) Komplexen auf Cyclopentadienylbasis wie den Isomeren oder Mischungen von (para-n-Propylphenyl)(para-i-propylphenyl)methylen(fluorenyl)(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl, (para-n-Butylphenyl)(para-t-butylphenyl)methylen(fluorenyl)(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl, Di(para-n-butylphenyl)methylen(2,7-di-tert-butylfluorenyl)(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl, (para-n-Butylphenyl)(para-t-butylphenyl)methylen(2,7-di-tert-butyl-fluorenyl)(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl und Di(para-n-butylphenyl)methylen(2,7-dimethylfluorenyl)(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl oder -dibenzyl. Es ist gefunden worden, dass die Verbindungen mit substituierter Brücke, wie die oben aufgeführten asymmetrischen Verbindungen, erfindungsgemäß besonders brauchbar sind.

[0020] Die erfindungsgemäße aktivierende Co-Katalysator-, ionisierende Vorläuferverbindung umfasst Komplexe von Element der Gruppe 13 mit mindestens zwei halogenierten aromatischen Liganden, wie den im Stand der Technik beispielhaft angegebenen halogenierten Tetraphenylbor- und -aluminiumverbindungen.

[0021] Solche Anionen mit gemischten Liganden sind ebenfalls geeignet. Tris(perfluorphenyl)(perfluornaphthyl)borat ist ein beispielhafter Komplex. Allgemein gesagt entsprechen die erfindungsgemäßen brauchbaren Komplexe der Gruppe 13 in der Regel der folgenden Formel:



wobei M ein Element der Gruppe 13 ist, A ein nicht behindernder Ligand wie oben beschrieben ist, C ein behindernder Ligand ist, einer mit raumerfüllenden Substituenten an dem an das Metall/Metalloidzentrum gebundenen, nächstgelegenen Arylring, und der von den oben als geeignet Beschriebenen verschieden ist, und n = 0, 1 oder 2 ist. Siehe auch die gleichzeitig anhängige US-Anmeldung mit dem Aktenzeichen 60/087447, eingereicht am 1. Juni 1998 und deren äquivalente WO 99/45042.

[0022] Sowohl für kondensierte aromatische Ringe als auch aromatische Ringanordnungen ist Halogenierung in hohem Maße bevorzugt, um so verstärkte Ladungsverteilung zu ermöglichen, die zusammen mit sterischem Raumbedarf als unabhängige Merkmale die Wahrscheinlichkeit der Ligandenabstraktion durch das stark Lewis-saure Metallocenkation verringern, das bei der Katalysatoraktivierung gebildet wird. Zudem hemmt die Halogenierung die Reaktion des Hafniumkations mit jeglichen verbleibenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bin-

dungen der aromatischen Ringe und Perhalogenierung schließt diese potentiell unerwünschten Reaktionen aus. Es ist somit bevorzugt, dass mindestens ein Drittel der Wasserstoffatome an Kohlenstoffatomen der Arylliganden durch Halogenatome ersetzt werden kann, und insbesondere dass die Arylliganden perhalogeniert sind. Fluor ist das am meisten bevorzugte Halogen, perfluorierte Liganden sind am meisten bevorzugt.

[0023] Mittel zur Herstellung ionischer Katalysatorsysteme, die katalytisch aktive Kationen der Hafniumverbindungen und geeignete nicht-koordinierende Anionen enthalten, sind konventionell bekannt, siehe beispielsweise US-A-5 198 401, WO 92/00333 und WO 97/22639 und EP-A-0 612 768. In der Regel umfassen die Verfahren das Erhalten der ausgewählten Übergangsmetallverbindungen, die einen abstrahierbaren Liganden umfassen, z.B. Hydrid-, Halogenid-, Alkyl-, Alkenyl- oder Kohlenwasserstoffsilylgruppe, aus kommerziellen Quellen oder Synthetisieren, und Kontaktieren derselben mit einer Quelle für nicht-koordinierendes Anion oder geeigneten Vorläuferverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel. Die Vorläuferverbindung abstrahiert einen einwertigen anionischen Liganden (oder eine einwertige anionische Bindung von Bidentatalkenylliganden), der die Wertigkeitsanforderungen der bevorzugten Hafniummetallocenverbindungen absättigt. Die Abstraktion lässt die Hafnocene in einem im Wesentlichen kationischen Zustand zurück, der durch die erfindungsgemäßen stabilen, verträglichen und raumerfüllenden, nicht-koordinierenden Anionen ausgeglichen wird.

[0024] Die nicht-koordinierenden Anionen werden vorzugsweise in die Katalysatorherstellungsstufe als ionische Verbindungen mit einem im Wesentlichen kationischen Komplex eingebracht, der einen von Cyclopentadienyl verschiedenen, labilen Liganden der Übergangsmetallverbindungen abstrahiert, die nach Abstraktion des von Cyclopentadienyl verschiedenen Liganden als Nebenprodukt den nicht-koordinierenden Anionenanteil zurücklassen. Hafniumverbindungen mit labilen Hydrid-, Alkyl- oder Silylliganden an dem Metallzentrum sind für die erfindungsgemäßen ionischen Katalysatorsysteme in hohem Maße bevorzugt, da bekannte in-situ-Alkylierungsverfahren zu Konkurrenzreaktionen und Wechselwirkungen führen können, die dazu neigen, die Gesamtpolymerisationseffizienz unter Hochtemperaturbedingungen gemäß den bevorzugten Verfahrensausführungsformen der Erfindung zu stören.

[0025] Geeignete Kationen für Vorläuferverbindungen, die die nicht-koordinierenden Anionen der erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren liefern können, schließen diejenigen ein, die im Stand der Technik bekannt sind, wobei das Kation Carbenium oder ein Analogon von Carbenium ist. Hierzu gehören die Carbenium-, Oxonium- oder Sulfoniumkationen der US-A-5 387 568. Beispiele für geeignete anionische Vorläufer schließen jene ein, die ein stabiles Carbeniumion und ein verträgliches, nicht-koordinierendes Anion enthalten. Diese schließen Tropyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Triphenylmethyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Benzol(diazonium)tetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Tropyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Triphenylmethyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Benzol(diazonium)tetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Tropyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Triphenylmethyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Benzol(diazonium)tetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat ein. Die im Wesentlichen strukturäquivalenten Silyliumborat- und -aluminatsalze sind in ähnlicher Weise geeignet.

[0026] Der Begriff "Abfangmittel" wird in dieser Anmeldung in dem im Stand der Technik bekannten Sinne der ausreichenden Lewisacidität verwendet, um mit polaren Verschmutzungen und Verunreinigungen zu koordinieren, die zufällig in den Polymerisationseinsatzmaterialströmen oder dem Reaktionsmedium vorhanden sind. Solche Verunreinigungen können versehentlich mit irgendeiner der Polymerisationsreaktionskomponenten eingebracht werden, insbesondere mit Lösungsmittel, Monomer und Katalysatoreinsatzmaterial, und können Katalysatoraktivität und -stabilität nachteilig beeinflussen. Insbesondere bei Verfahren, die Rückführungsströme aus nicht-umgewandeltem Monomer zur erneuten Verarbeitung verwenden, macht die Notwendigkeit der Verwendung von polaren Verbindungen als Katalysatordeaktivatoren oder "Killer", wie Wasser oder niederen Alkoholen, die Verwendung von Abfangmitteln effektiv nötig, ebenso wie das natürliche Vorkommen polarer Verunreinigungen in Monomereinsatzmaterialströmen. Verunreinigungen können zu Abnahme oder sogar Wegfall der katalytischen Aktivität führen, insbesondere wenn ein Metallocenkation-nicht-koordinierendes Anion-Paar das Katalysatorsystem ist. Die polaren Verunreinigungen oder Katalysatorgifte schließen Wasser, Sauerstoff, Metallverunreinigungen usw. ein. Vorzugsweise werden Maßnahmen vor der Bereitstellung derselben in dem Reaktionsgefäß ergriffen, beispielsweise durch chemische Behandlung oder sorgfältige Trenntechniken nach oder während der Synthese oder Herstellung der verschiedenen Komponenten, normalerweise sind in dem Polymerisationsverfahren selbst jedoch geringe Mengen an Abfangverbindung erforderlich.

[0027] In der Regel ist die Abfangverbindung eine organometallische Verbindung, wie die organometallischen Verbindungen der Gruppe 13 aus US-A-5 241 025, EP-A-0 426 638 und jene von US-A-5 767 208. Beispiel-

hafte Verbindungen schließen Triethylaluminium, Triethylboran, Triisobutylaluminium, Methylalumoxan, Isobutylaluminoxan, Tri-n-hexylaluminium und Tri-n-octylaluminium ein, wobei jene mit raumerfüllenden Substituenten, die kovalent an das Metall- oder Metalloidzentrum gebunden sind, bevorzugt sind, um nachteilige Wechselwirkung mit dem, aktiven Katalysator zu minimieren. Die Zugabe eines Überschusses an Abfangmittel führt zu niedrigerer Produktivität, niedrigerem Molekulargewicht und niedrigerem Comonomereinbau. Die Aluminium-zu-Hafnium-Molverhältnisse (Al:Hf) sollten demzufolge weniger als etwa 100:1, vorzugsweise weniger als etwa 75:1, insbesondere weniger als etwa 50:1 und am meisten bevorzugt weniger als etwa 30:1 betragen. Molverhältnisse von weniger als 20:1 und weniger als 15:1 haben sich für das in dieser Anmeldung beschriebene kontinuierliche Verfahren als ausreichend erwiesen.

[0028] Das bevorzugte Abfangmittel ist eine langkettige, lineare Trialkylaluminiumverbindung, und diese längeren Ketten sind gegenüber kürzeren Ketten bevorzugt. Siehe WO 97/22635 und US-A-5 767 208 für eine weitere Erörterung. Nichteinschränkende Beispiele für wirksame, langkettigen, linearen Trialkylliganden enthaltende Abfangmittel schließen jene ein, die in der Gruppe enthalten sind, die durch die Formel $M'R'R''R'''$ definiert ist, wobei M' Al ist und jede der R-Gruppen unabhängig eine C_4 - oder höhere lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe ist, vorzugsweise C_6 und höher, am meisten bevorzugt C_8 und höher. Es wurde beobachtet, dass die langkettigen linearen Alkylaluminiumverbindungen, bei denen jeder Alkylsubstituent eine Länge von C_8 oder höher, vorzugsweise C_9 und höher hatte, optimale Leistung zeigten, wobei diese definiert ist als die am wenigsten schädliche Wirkung, wenn sie in einer Menge über der Optimalmenge verwendet wird, wie sie in dem folgenden Absatz beschrieben wird. Speziell eingeschlossen sind Tri-n-octylaluminium, Tri-n-decylaluminium, Tri-n-dodecylaluminium, Tri-n-hexadecylaluminium und die Äquivalente mit hoher Kohlenstoffzahl, z.B. $(C_{20})_3Al$ einschließlich jener mit gemischten Liganden, und ebenso gemischte Abfangverbindungen. Zusätzlich sind die hydrolysierten Derivate dieser Alkyliganden enthaltenden Organoaluminiumverbindungen geeignet. Es ist außerdem offensichtlich, dass auch jene Abfangverbindungen geeignet sind, die sowohl langkettige lineare als auch raumerfüllende Liganden oder gemischte lineare Liganden enthalten, wobei jeder Ligand wie oben beschrieben ist, wobei sie unter Umständen aufgrund umständlicherer oder teurerer Synthesen weniger erwünscht sind.

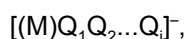
[0029] Ein bevorzugtes Polymerisationsverfahren ist dasjenige, das so entworfen oder durchgeführt wird, dass die Co-Katalysatorkomponenten, das heißt die Übergangsmetallverbindungen und die Anionenvorläuferverbindungen, bis unmittelbar vor oder während der Polymerisationsverwendung in dem gewählten Reaktor oder den gewählten Reaktoren getrennt gehalten werden. Ein Beispiel ist die Verwendung der Doppelinjektion von jeder Katalysatorkomponente direkt in den Reaktor oder die Verwendung von T-Mischkammern oder Mischkammern mit mehreren Verbindungsstücken unmittelbar vor der Injektion in den Reaktor. Zusätzliche Optimierung kann erreicht werden, wenn die Abfangverbindung unabhängig von dem Katalysatorsystem oder den Verbindungen in den Reaktor eingebracht wird, vorzugsweise nach der Aktivierung der Hafnocene mit den Anionenvorläufer-Co-Katalysatoren.

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar auf homogene Hochdruckpolymerisation, wobei vorzugsweise weniger als 30 Gew.-% Lösungsmittel verwendet werden, die im Wesentlichen adiabatisch ist und wobei die Polymerisationswärme zu einem Temperaturanstieg des Reaktorinhalts führt, statt ihr durch internes oder externes Kühlen zu begegnen. In diesem Fall besteht der Inhalt überwiegend aus nicht-umgesetztem Monomer. Ein solches Verfahren kann unter homogenen Ein- oder Zweiphasenbedingungen bei Drücken von 250 bis 3000 bar, vorzugsweise 500 bis 2500 bar, mit oder ohne unreaktive Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel bei Temperaturen im Allgemeinen oberhalb des Schmelzpunkts des produzierten Polymers durchgeführt werden. Solche Verfahren sind industriell bekannt und können die Verwendung von Abfangverbindungen und Katalysatordeaktivierungs- oder Killstufen einschließen, siehe beispielsweise US-A-5 408 017, WO 95/07941 und WO 92/14766. Bevorzugte Katalysatordeaktivatoren oder Killer schließen nicht-rückführbare Verbindungen mit hohem Molekulargewicht ein, wie Polyvinylalkohol, das die funktionale Kapazität zur Komplexierung mit den Katalysatoren aufweist, um sie zu deaktivieren, während keine flüchtigen polaren Nebenprodukte oder restliche nichtumgesetzte Verbindungen gebildet werden.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch besonders anwendbar auf homogene Lösungspolymerisation, die auch im Wesentlichen adiabatisch ist, das heißt, dass die Polymerisationswärme von einem Temperaturanstieg des Polymerisationsreaktorinhalts, hier vorwiegend Lösungsmittel, begleitet wird. Dieses adiabatische Verfahren hat in der Regel keine interne Kühlung und geeigneterweise keine externe Kühlung. Der Reaktorauslassstrom leitet die Polymerisationswärme aus dem Reaktor ab. Die Produktivität solcher adiabatischer Verfahren kann verbessert werden, indem der Einlass-Lösungsmittel- und/oder Monomerstrom oder die Einlass-Lösungsmittel- und/oder Monomerströme vor der Einbringung in den Reaktor gekühlt werden, um eine größere Polymerisationsexothermie zu ermöglichen. Somit können die in dieser Anmeldung offenbarten Aus-

wahlen von Katalysator, Co-Katalysator und Abfangmittel vorteilhaft in einem kontinuierlichen Lösungsverfahren durchgeführt werden, das bei oder oberhalb von 140 °C, oberhalb von 150 °C oder oberhalb von 160 °C, bis zu etwa 225 °C betrieben wird. Am meisten bevorzugt wird das Lösungspolymerisationsverfahren für halbkristalline Polymere bei einer Temperatur von 140 °C bis 220 °C betrieben. In der Regel wird dieses Verfahren in einem inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel, das linear, cyclisch oder verzweigt aliphatisch oder aromatisch sein kann, bei einem Druck von 20 bis 200 bar durchgeführt. Die zur Verwendung bei der Herstellung der Ethylencopolymere oder für die Polyethylencopolymere geeigneten α -Olefine sind vorzugsweise C_3 - bis C_{20} - α -Olefine, schließen jedoch Olefine mit höherer Kohlenstoffzahl ein, wie polymerisierbare Makromere mit bis zu fünfhundert Kohlenstoffatomen oder mehr. Beispielhafte nichteinschränkende Beispiele für solche α -Olefine sind ein oder mehrere von Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen. In den Begriff α -Olefin sind für die Zwecke der Beschreibung von effektiv copolymerisierten Monomeren die cyclischen Monoolefine mit gespanntem Ring, wie Cyclobuten, Cyclopenten, Norbornen, alkylsubstituierte Norbornene, alkenylsubstituierte Norbornene, und cyclischen Olefine mit höherer Kohlenstoffzahl eingeschlossen, die in der Technik bekannt sind, siehe US-A-5 635 573, und bekannte copolymerisierbare Diolefine, z.B. 1,4-Hexadien, Ethylidennorbornen und Vinylnorbornen. Aromatische Vinylmonomere, z.B. Styrole und alkylsubstituierte Styrolmonomere, sind ebenfalls geeignet. Die Polyethylencopolymere können im Bereich von semikristallin bis im Wesentlichen amorph liegen und haben in der Regel eine im Wesentlichen statistische Anordnung von mindestens dem Ethylen und den α -Olefin-Monomeren. Den Fachleuten in der Technik ist klar, dass die Verwendung von erfindungsgemäßen asymmetrisch substituierten Hafniumverbindung die Herstellung von syndiotaktischen Polymeren aus prochiralen Olefinen, wie z.B. Propylen, ermöglicht. Verfahren dafür ziehen auch Nutzen aus der hier für Ethylen-Copolymere beschriebenen erhöhten Produktivität und den erhöhten Molekulargewichten.

[0032] Die wirksamen erfindungsgemäßen Co-Katalysatorkomplexe mit Element der Gruppe 8 bis 15 sind in einer bevorzugten Ausführungsform von einem ionischen Salz abgeleitet und umfassen einen vierfach koordinierten anionischen Komplex mit Element der Gruppe 10 bis 14, wobei A dargestellt werden kann als:



wobei M ein oder mehrere Metalloide oder Metalle der Gruppe 10 bis 15 ist, vorzugsweise Bor oder Aluminium, und entweder jedes Q ist Ligand, um elektronische oder sterische Effekte bereitzustellen, die $[(M')Q_1Q_2\dots Q_n]^-$ als nicht-koordinierendes Anion geeignet machen, wie es in der Technik verstanden wird, oder eine ausreichende Zahl von Q ist so, dass $[(M')Q_1Q_2\dots Q_n]^-$ insgesamt ein wirksames nicht-koordinierendes oder schwaches Anion ist.

[0033] Zusätzlich geeignete Anionen sind in der Technik bekannt und sind zur Verwendung mit den erfindungsgemäßen Metallocenkatalysatoren geeignet. Siehe US-A-5 483 014, in der schwach koordinierte Anionen aus Boran-, Carboran-, Borat-, Carborat-, Metallboran- oder Metallocarboran-Komplexen beschrieben und beispielhaft erwähnt sind. Siehe auch die Übersichtsartikel von S.H. Strauss, "The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions", Chem. Rev., 93, 927–942 (1993) und C.A. Red, "Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids", Acc. Chem. Res., 31, 133–139 (1998).

[0034] In besonderen Ausführungsformen kann eine Gruppe oder ein Ligand Q des anionischen Komplexes auch an einen Metall/Metalloid-Oxidträger oder polymeren Träger gebunden sein. Siehe z.B. die US-A-5 427 991 und US-A-5 939 347. Metall- oder Metalloid-Oxidträger für das beschriebene erfindungsgemäße Bindungsverfahren schließen jedwede Metall/Metalloid-Oxide ein, vorzugsweise solche mit Oberflächenhydroxylgruppen, die einen pKa-Wert gleich oder kleiner als den zeigen, der für amorphes Siliciumdioxid beobachtet wird, d.h. pKa kleiner als oder gleich etwa 11. Entsprechend ist jedwedes der konventionell bekannten Siliciumdioxidträgermaterialien erfindungsgemäß geeignet, die nach Dehydratisierungsbehandlungsverfahren Hydroxylgruppen behalten. Wegen der Verfügbarkeit von sowohl Siliciumdioxid als auch Siliciumdioxid enthaltenden Trägern auf Metalloxidbasis ist z.B. Siliciumdioxid-Aluminiumoxid bevorzugt. Siliciumdioxidpartikel, -Gele und -Glasperlen sind am typischste.

[0035] Polymere Träger sind vorzugsweise polymere Substrate mit funktioneller Hydroxylgruppe, funktionelle Gruppen können jedoch jedwede von den primären Alkylaminen, sekundären Alkylaminen und anderen sein, wobei die Gruppen strukturell in eine Polymerkette eingeschlossen sind und zu einer Säure-Base-Reaktion mit der Lewis-Säure in der Lage sind, sodass ein Ligand, der eine Koordinationsstelle des Elements der Gruppe 13 füllt, protoniert wird und durch die in das Polymer eingeschlossene Funktionalität ersetzt wird. Siehe z.B. die Polymere mit funktioneller Gruppe der US-A-5 288 677, die funktionalisierten Polymere der US-A-5 427

991 und die Beschreibung der gleichzeitig anhängigen Anmeldungen USSN 09/277 339, eingereicht am 26. März 1999, und deren Äquivalent PCT/US99/06135, und die USSN 09/092 752, eingereicht am 5. Juni 1998 und deren äquivalente WO 98/55518.

[0036] Andere bekannte Methoden zum Trägern von Katalysatorsystemen, die einen Co-Katalysator mit nicht-koordinierendem Anion umfassen, sind als Mittel zum Trägern der erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe ebenfalls geeignet. So können die erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe auch physisch auf ein geeignetes Trägermaterial abgeschieden oder an einem geeigneten Trägermaterial befestigt sein. Siehe z.B. die Lehre der WO 91/09882, WO 93/11172, WO 96/35726 und der US-A-4 463 135 und US-A-5 610 115.

[0037] Wenn die obigen Katalysatoren verwendet werden, setzt das Katalysatorsystem im Allgemeinen ein oder mehrere Abfangmittel ein, um polare Verunreinigungen aus der Reaktionsumgebung zu entfernen und die Katalysatoraktivität zu erhöhen. Jedwede Polymerisationsreaktionskomponenten, insbesondere Lösungsmittel, Monomere und Katalysatoreinsatzmaterialien, kann versehentlich Verunreinigungen einbringen und die Katalysatoraktivität und -stabilität nachteilig beeinflussen. Verunreinigungen vermindern die katalytische Aktivität oder lassen diese wegfallen, insbesondere mit Katalysatorsystemen mit Aktivierung mit ionisierendem Anion. Polare Verunreinigungen oder Katalysatorgifte schließen Wasser, Sauerstoff, Metallverunreinigungen usw. ein. Vorzugsweise werden diese Verunreinigungen aus den Reaktionskomponenten vor deren Zugabe in das Reaktionsgefäß entfernt oder in diesen verringert. Verunreinigungen können durch chemisches Behandeln der Komponenten oder durch Verunreinigungsabtrennschritte entfernt werden. Eine solche Behandlung oder Abtrennung kann vor oder nach der Synthese der Komponenten stattfinden. In jedem Fall setzt das Polymerisationsverfahren üblicherweise geringe Mengen Abfangmittel ein. In der Regel sind diese Abfangmittel organometallisch wie Verbindungen der Gruppe 13 aus US-A-5 153 157, US-A-5 241 025 und WO 91/09882, WO 94/03506, WO 93/14132 und diejenigen der WO 95/07941. Beispielhafte Verbindungen schließen Triethylaluminium, Triethylboran, Triisobutylaluminium, Methylalumoxan und Isobutylalumoxan ein. Jene Verbindungen mit raumerfüllenden oder linearen C₆- bis -C₂₀-Kohlenwasserstoffsubstituenten, die kovalent an das Metall- oder Metalloidzentrum gebunden sind, sind bevorzugt, weil sie schwächer an den aktiven Katalysator koordinieren. Beispiele schließen Triethylaluminium ein, vorzugsweise aber raumerfüllende Verbindungen wie Triisobutylaluminium, Isoprenylaluminium und mit langkettigem linearen Alkyl substituierte Aluminiumverbindungen, wie Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-octylaluminium oder Tri-n-dodecylaluminium. Wenn Alumoxan als Aktivator verwendet wird, kann jeder beliebige Überschuss über den, der notwendig ist, um den Katalysator zu aktivieren, als Abfangmittel wirken und zusätzliche organometallische Abfangmittel können unnötig sein. Alumoxane können auch mit anderen Aktivatoren als Abfangmittel verwendet werden, z.B. Methylalumoxan und Triisobutylalumoxan mit Aktivatoren auf Borbasis. Die Abfangmittelmenge ist auf die Menge beschränkt, die zur Erhöhung der Aktivität wirksam ist (und mit der zur Aktivierung notwendigen Menge, wenn sie einer Doppelrolle verwendet wird, notwendig ist), weil überschüssige Mengen als Katalysatorgift wirken können.

[0038] Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können solche ungesättigten Monomere polymerisieren, die konventionell als unter Verwendung von Metallocenen polymerisierbar anerkannt sind. Typische Bedingungen schließen Lösungs-, Aufschlammungs-, Gasphasen- und Hochdruckpolymerisation ein. Diese Katalysatoren können auf anorganischen Oxid- oder polymeren Trägern gestützt sein und sind somit besonders in solchen Betriebsarten brauchbar, die Festbett-, Bewegtbett-, Wirbelbett- oder Aufschlammungsverfahren verwenden, die in Einzel-, Reihen- oder Parallelreaktoren durchgeführt werden. Erfindungsgemäße Co-Katalysatoren können auch bei der Katalysatorpräpolymerisation wirken. Die WO 98/55518 offenbart ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Trägerverfahren für Gasphasen- oder Aufschlammungspolymerisation.

[0039] Alternative Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Olefinpolymerisationsverfahren setzen das Katalysatorsystem in flüssiger Phase (Lösungs-, Aufschlammungs-, Suspensions-, Massenphase oder Kombinationen derselben) in flüssiger Hochdruck- oder überkritischer fluider Phase oder in Gasphase ein. Diese Verfahren können in Einzel-, Parallel- oder Reihenreaktoren eingesetzt werden. Bei den flüssigen Verfahren werden Olefinmonomere mit dem oben beschriebenen Katalysatorsystem in einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel kontaktiert und diese Monomere werden für eine ausreichende Zeitdauer reagieren gelassen, um die erfindungsgemäßen Polymere zu ergeben. Der Begriff Polymer schließt sowohl Homo- als auch Copolymere ein. Sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel sind geeignet, Hexan ist bevorzugt. Bei Massen- und Aufschlammungsverfahren kontaktieren die trägergestützten Katalysatoren typischerweise eine Flüssigmonomeraufschlammung. Gasphasenverfahren verwenden typischerweise einen trägergestützten Katalysator und folgen jeder beliebigen Weise, die für die Ethylenpolymerisation geeignet ist. Veranschaulichende Beispiele findet man in den US-A-4 543 399, US-A-4 588 790 US-A-5 028 670, US-A-5 382 638, US-A-5 352 749, US-A-5 408 017, US-A-5 436 304, US-A-5 453 471, US-A-5 463 999, US-A-5 767 208 und WO 95/07942. Die Polymerisationsreaktionsmindesttemperatur beträgt etwa 40 °C. Vor-

zugsweise beträgt die Mindestreaktionstemperatur etwa 60 °C. Die Temperatur kann bis etwa 250 °C betragen, überschreitet 220 °C vorzugsweise jedoch nicht. Der Reaktionsmindestdruck beträgt etwa 1 mm Hg, vorzugsweise etwa 0,1 bar, und insbesondere 1,0 bar. Der Höchstdruck ist kleiner als oder gleich etwa 2500 bar, vorzugsweise 1600 bar oder weniger, am bevorzugtesten jedoch 500 bar oder weniger.

[0040] Erfindungsgemäße Katalysatoren können verschiedene Typen von linearem Polyethylen herstellen, einschließlich Polyethylenen mit hohem und ultrahohem Molekulargewicht, einschließlich sowohl Homo- als auch Copolymeren mit anderen α -Olefin-Monomeren oder α -olefinischen oder nicht-konjugierten Diolefinen, z.B. C₃- bis C₂₀-Olefinen, Diolefinen oder cyclischen Olefinen. Die Polyethylene werden durch Zugabe von Ethylen und gegebenenfalls einem oder mehreren anderen Monomeren mit erfindungsgemäßen aktivierten Katalysatoren hergestellt, die mit einem Lösungsmittel wie Hexan oder Toluol aufgeschlämmt worden sind, in einem Reaktionsgefäß unter geringem Druck (typischerweise < 50 bar) bei einer typischen Temperatur von 40 bis 250 °C. Das Kühlen führt typischerweise Polymerisationswärme ab. Die Gasphasenpolymerisation kann z.B. in einem kontinuierlichen Wirbelbettgasphasenreaktor bei mindestens 2000 kPa und bis 3000 kPa durchgeführt werden. Die Mindesttemperatur beträgt 60 °C, die Höchsttemperatur beträgt 160 °C. Die Gasphasenreaktion verwendet Wasserstoff als Reaktionsmodifizierungsmittel in einer Konzentration von nicht weniger als 100 ppm. Die Wasserstoffgaskonzentration sollte 200 ppm nicht übersteigen. Die Reaktion setzt einen C₄- bis C₈-Comonomereinsatzmaterialstrom und einen C₂-Einsatzmaterialstrom ein. Der C₄- bis C₈-Einsatzmaterialstrom geht herunter bis 0,5 Mol.%. Er kann auch bis 1,2 Mol.% hochgehen. Letztendlich hat der C₂-Einsatzmaterialstrom eine Mindestkonzentration von 25 Mol.%. Seine Höchstkonzentration beträgt 35 Mol.%. Siehe die US-A-4 543 399, US-A-4 588 790, US-A-5 028 670, US-A-5 405 922 und US-A-5 462 999.

[0041] Ethylen/ α -Olefin-Elastomere (einschließlich Ethylen/cyclisches Olefin- und Ethylen- α -Olefin-/Diolefin-Elastomeren) mit hohem Molekulargewicht und niedriger Kristallinität können unter Verwendung von durch erfindungsgemäße Aktivatoren aktivierten Katalysatoren in traditionellen Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt werden, oder indem Ethylengas in erfindungsgemäße Katalysatoraufschlämmungen mit α -Olefin, cyclischem Olefin oder einem oder beiden mit anderen polymerisierbaren und nicht-polymerisierbaren Verdünnungsmitteln gemischt eingebracht wird. Typische Ethylendrucke liegen im Bereich von etwa 10 bis 1000 psig (69 bis 6895 kPa), und die Verdünnungsmitteltemperatur liegt typischerweise zwischen etwa 40 und etwa 160 °C. Das Verfahren kann in einem oder mehreren Rührkesselreaktoren durchgeführt werden, die einzeln oder in Reihe oder parallel betrieben werden. Siehe die allgemeine Offenbarung der US-A-5 001 205 für allgemeine Verfahrensbedingungen. Siehe auch die Internationale Anmeldung WO 96/33227 und WO 97/22639.

[0042] Neben den speziell oben Beschriebenen können andere Monomere unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme polymerisiert werden, z.B. Styrol, alkylsubstituierte Styrole, Isobutylen und andere geminal disubstituierte Olefine, Ethylidennorbornen, Norbornadien, Dicyclopentadien und andere olefinisch ungesättigte Monomere, einschließlich anderer cyclischer Olefine, wie Cyclopenten, Norbornen, alkylsubstituierten Norbornenen, und Vinylgruppen enthaltenden polaren Monomeren, die zur Koordinationspolymerisation fähig sind. Siehe z.B. die US-A-5 635 573, US-A-5 763 556 und WO 99/30822. Außerdem können α -Olefin-Makromere bis 1000 mer-Einheiten oder mehr copolymerisiert werden, was verzweigte Olefinpolymere ergibt. Außerdem können Oligomerisierungs-, Dimerisierungs-, Hydrierungs-, Olefin/Kohlenmonoxid-Copolymerisations-, Hydroformylierungs-, Hydrosilylierungs-, Hydroaminierungs- und verwandte katalytische Reaktionen, die durch aktivierte Kationenkomplexe katalysiert werden, mit erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren aktiviert werden.

[0043] Die erfindungsgemäßen Aktivatoren können verwendet werden, um Katalysatoren wie oben beschrieben einzeln für die Koordinationspolymerisation zu aktivieren, oder können gemischte Katalysatoren für Polymergemische aktivieren. Das Anpassen von Monomeren und Katalysatorauswahl ergibt Polymergemische, die denen unter Verwendung von einzelnen Katalysatorzusammensetzungen entsprechen. Unter Verwendung von erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren können Polymere mit erhöhter MWD für verbesserte Verarbeitung und andere traditionelle Vorteile erreicht werden, die mit Polymeren erhältlich sind, die mit gemischten Katalysatoren hergestellt werden.

[0044] Die Bildung von gemischtem Polymer kann ex situ durch mechanisches Mischen oder in situ unter Verwendung von gemischten Katalysatorsystemen erreicht werden. Man nimmt im Allgemeinen an, dass in situ-Mischen ein homogeneres Produkt bereitstellt und es erlaubt, dass das Gemisch in einem Schritt hergestellt wird. Das in situ-Mischen mit gemischten Katalysatorsystemen schließt das Kombinieren von mehr als einem Katalysator in demselben Reaktor ein, um simultan mehrere sich voneinander unterscheidenden Polymerprodukte herzustellen.

[0045] Dieses Verfahren erfordert zusätzliche Katalysatorsynthese und die verschiedenen Katalysatorkomponenten müssen bezüglich ihrer Aktivitäten, der Polymerprodukte, die sie bei bestimmten Bedingungen ergeben, und ihrem Ansprechen auf Veränderung der Polymerisationsbedingungen aufeinander abgestimmt werden. Erfindungsgemäße Co-Katalysatoraktivatoren können gemischte Katalysatorsysteme aktivieren.

[0046] Ethylen/ α -Olefin (einschließlich Ethylen/cyclisches Olefin und Ethylen/ α -Olefin/Diolefin)-Elastomeren mit hohem Molekulargewicht und geringer Kristallinität können hergestellt werden, indem die erfindungsgemäßen Katalysatoren unter traditionellen Lösungspolymerisationsbedingungen verwendet werden oder indem Ethylengas in einer Aufschlammung von Polymerisationsverdünnungsmittel und Katalysator eingebracht wird. Das Polymerisationsverdünnungsmittel enthält α -Olefinmonomere, cyclische Olefinmonomere oder deren Mischungen mit anderen polymerisierbaren und nicht polymerisierbaren Monomeren. In diesem Fall variiert auch der Polymerisationsreaktionsdruck. Der Mindestdruck beträgt 0,0013 bar, ein Druck von mindestens 0,1 bar ist bevorzugter. Insbesondere beträgt der Reaktionsdruck mindestens 1,0 bar. Der Höchstdruck beträgt 2500 bar, wobei ein Druck von höchstens 1600 bar bevorzugt ist. Der insbesondere bevorzugte Höchstdruck beträgt 500 bar. Typische Ethylendrucke liegen bei 10 bis 1000 psig (69 bis 6895 kPa), und die Polymerisationsverdünnungsmitteltemperatur liegt typischerweise zwischen -10 und 160 °C. Das Verfahren kann in einem Rührkesselreaktor oder mehr als einem in Reihe oder parallel betriebenen Reaktor verwendet werden. Siehe die allgemeine Offenbarung der US-A-5 001 205.

[0047] Aufschlammungs- oder Gasphasenreaktionsverfahren können Präpolymerisation des erfindungsgemäßen trägergestützten Katalysators zur weiteren Kontrolle der Polymerteilchenmorphologie verwenden, wie in der Technik bekannt ist. Beispielsweise kann eine solche Reaktion bewirkt werden, indem ein C_2 - bis C_6 - α -Olefin für eine begrenzte Zeitdauer präpolymerisiert wird. Ethylen kommt mit dem trägergestützten Katalysator bei zwischen -15 °C und 30 °C und einem Ethylendruck bis 250 psig (1724 kPa) 75 Minuten lang in Kontakt, um eine Polyethylenbeschichtung auf dem Träger (Molekulargewicht 30 000 bis 150 000) zu erhalten. Das obige Polymerisationsverfahren kann dann den präpolymerisierten Katalysator verwenden. Außerdem können polymere Harze als Trägerbeschichtung verwendet werden, typischerweise indem ein Träger in gelöstem Polystyrolharz oder ähnlichem Material suspendiert wird, gefolgt von Trennen und Trocknen.

[0048] Die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen können einzeln wie oben beschrieben verwendet oder mit anderen bekannten Polymerisationskatalysatoren gemischt werden, um Polymergemische herzustellen. Eine Monomer- und Katalysatorauswahl erlaubt eine Polymergemischherstellung unter Bedingungen, die denen unter Verwendung von einzelnen Katalysatoren analog sind. Somit können Polymere mit erhöhter MWD für verbesserte Verarbeitung und andere traditionelle Vorteile, die mit Polymeren erhältlich sind, mit gemischten Katalysatorsystemen erreicht werden.

[0049] Die Erfindung liefert ferner in einer Ausführungsform ein Metallocenkatalysatorsystem, das ein durch Kontaktieren von Metallocen und Aktivator gebildetes Ionenpaar umfasst, wobei:

- (a) das Metallocen durch die Formel $T(CpR_n)(Cp'R'_m)HfQ_2$ beschrieben wird, in der
 - (i) Cp und Cp' Cyclopentadienylliganden sind,
 - (ii) jedes R und R' gleiche oder unterschiedliche Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind,
 - (iii) T eine Brücke zwischen Cp und Cp' ist, und einen substituierten oder unsubstituierten Methylen- oder Silylenrest umfasst,
 - (iv) jedes Q ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder Halogen ist,
 - (v) n die Zahl von Kohlenwasserstoffsubstituenten an Cp ist und $n = 0$ bis 4,
 - (vi) m die Zahl von Kohlenwasserstoffsubstituenten an Cp' ist und $m = 0$ bis 4, und
- (b) der Aktivator durch die Formel $[Ar_3C][NCA]$ beschrieben wird, in der
 - (i) Ar ein Arylligand ist,
 - (ii) Ar_3C Triarylcarbenium ist und
 - (iii) NCA nicht-koordinierendes Anion ist.

[0050] Vorzugsweise sind Cp, Cp', R, R', m und n so ausgewählt, dass CpR_m nicht gleich $Cp'R'_n$ ist.

[0051] Vorzugsweise ist das nicht-koordinierende Anion $A(Ph^*)_3X$, wobei

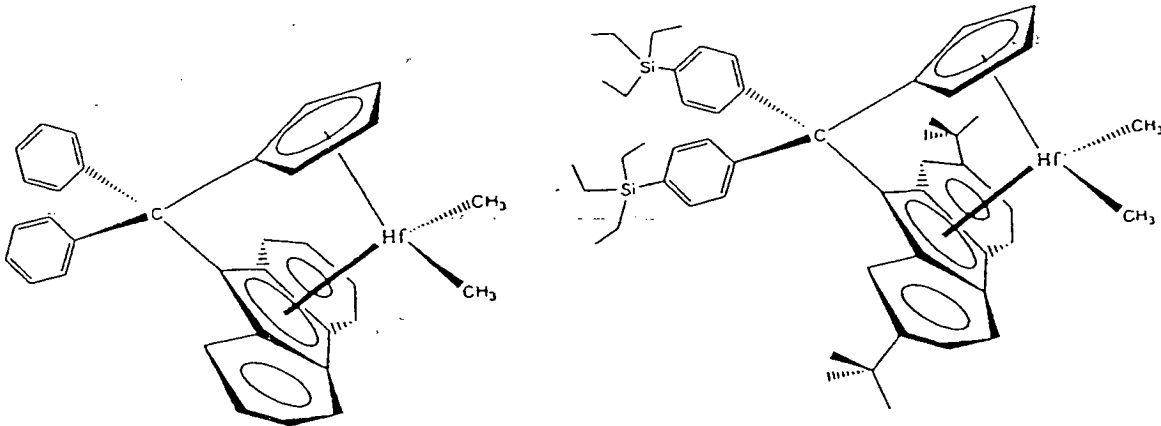
- A Gruppe-13-Metalloid ist,
- Ph^* Pentafluorphenylenrest ist und
- X Alkyl-, Alkylsilyl- oder Halogenid-substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes Phenyl ist.

[0052] Vorzugsweise ist A Bor.

[0053] Vorzugsweise ist R_m so ausgewählt, dass CpR_m einen Fluorenyl- oder Indenylrest bildet. Vorzugsweise ist der Fluorenylrest zweifach mit *t*-Butyl-Resten substituiert. Vorzugsweise ist R_n so ausgewählt, dass CpR_n einen substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienidrest bildet.

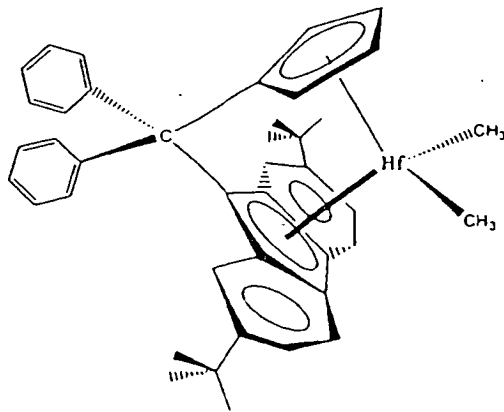
[0054] Vorzugsweise ist T CZZ' oder SiZZ, wobei Z und Z' unabhängig ausgewählt sind aus substituierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Aryanteilen. Vorzugsweise sind Z und Z' unabhängig ausgewählt aus Trialkyl-substituierten Phenylanteilen. Vorteilhafterweise sind Z und Z' unabhängig ausgewählt aus Phenyl und 4-(Triethylsilyl)phenyl. Z und Z' können Phenyl sein. Z und Z' können 4-(Triethylsilyl)phenyl sein.

[0055] In einer weiteren Ausführungsform liefert die Erfindung ein Metallocenkatalysatorsystem, das ein durch Kontaktieren von Metallocen und Aktivator gebildetes Ionenpaar umfasst, wobei das Metallocen die Formel I, II oder III besitzt und der Aktivator die Formel IV besitzt:

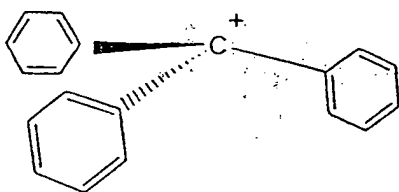


I

II



III

[NCA]⁻

IV.

[0056] Die Erfindung liefert ferner in einer weiteren Ausführungsform ein Olefinpolymerisationsverfahren, bei

dem

c) ein Metallocenkatalysatorvorläufer bereitgestellt wird, der durch die Formel $T(\text{CpR}_n)(\text{Cp}'\text{R}'_m)\text{HfQ}_2$ beschrieben wird, in der

(i) Cp und Cp' Cyclopentadienylliganden sind,

(ii) jedes R und R' gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind,

(iii) T eine Brücke zwischen Cp und Cp' ist, und einen substituierten oder unsubstituierten Methylen- oder Silylenrest umfasst,

(iv) jedes Q ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder Halogen ist,

(v) n die Zahl von Kohlenwasserstoffsubstituenten an Cp ist und $n = 0$ bis 4,

(vi) m die Zahl von Kohlenwasserstoffsubstituenten an Cp' ist und $m = 0$ bis 4, und

d) ein Aktivator bereitgestellt wird, der durch die Formel $[\text{Ar}_3\text{C}][\text{NCA}]$ beschrieben wird, in der

(i) Ar ein Arylligand ist,

(ii) Ar_3C Triarylcarbenium ist und

(iii) NCA nicht-koordinierendes Anion ist,

e) ein aktiver kationischer Katalysator durch Inkontaktbringen des Katalysatorvorläufers mit dem Aktivator gebildet wird,

f) Olefinmonomer oder Olefinmonomermischungen mit dem kationischen Katalysator unter Olefinpolymerisationsbedingungen in Kontakt gebracht wird oder werden und

g) Polyolefin gewonnen wird.

[0057] Vorzugsweise sind Cp, Cp', R, R', m und n so ausgewählt, dass CpR_m nicht gleich $\text{Cp}'\text{R}'_n$ ist. Vorzugsweise ist das nicht-koordinierende Anion $\text{A}(\text{Ph}^*)_3\text{X}$, wobei

• A ein Gruppe-13-Metalloid ist

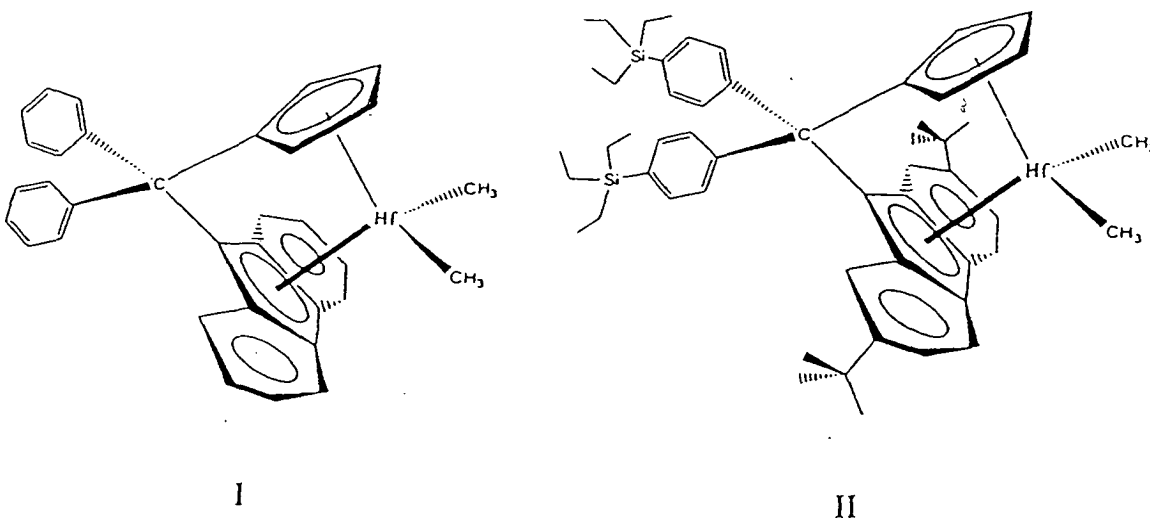
• Ph^* ein Pentafluorphenylenrest ist,

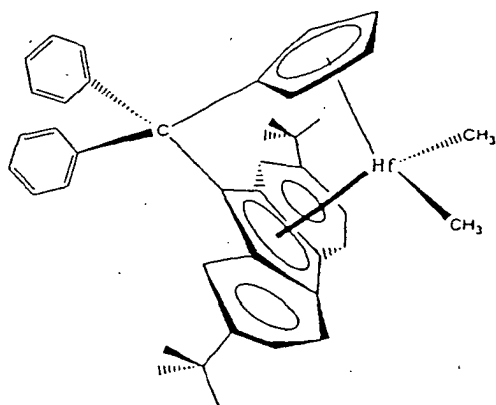
• X Alkyl-, Alkylsilyl- oder Halogenid-substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes Phenyl ist.

[0058] Vorzugsweise ist A Bor. Vorzugsweise ist R_m so ausgewählt, dass CpR_m einen Fluorenyl- oder Indenylrest bildet. Vorteilhafterweise ist R_n so ausgewählt, dass $\text{Cp}'\text{R}'_n$ einen substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienidrest bildet.

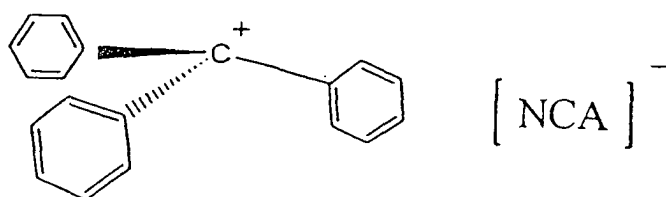
[0059] Vorzugsweise ist T CZZ' oder SiZZ'; wobei Z und Z' unabhängig ausgewählt sind aus substituierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Arylanteilen. Bevorzugter sind Z und Z' unabhängig ausgewählt aus Phenyl und 4-(Triethylsilyl)phenyl. Z und Z' können Phenyl sein. Z und Z' können 4-(Triethylsilyl)phenyl sein.

[0060] Die Erfindung liefert ferner in einer weiteren Ausführungsform ein Metallocenkatalysatorsystem, das ein durch Inkontaktbringen von Metallocen und Aktivator gebildetes Ionenpaar umfasst, wobei das Metallocen Formel I, II oder III besitzt und der Aktivator Formel IV besitzt:





III



IV.

[0061] Die Erfindung liefert ferner ein Metallocenkatalysatorsystem, das ein durch Inkontaktbringen von Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl und Triphenylcarbeniumtetra(perfluorphenyl)borat gebildetes Ionenpaar umfasst.

[0062] Die Erfindung liefert ferner ein Katalysatorsystem, das ein durch Inkontaktbringen von Di(4-(triethylsilyl)phenyl)methylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl und Triphenylcarbeniumtetra(perfluorphenyl)borat gebildetes Ionenpaar umfasst.

[0063] Die Erfindung liefert ferner ein Metallocenkatalysatorsystem, das ein durch Inkontaktbringen von Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl und Triphenylcarbeniumtetra(perfluorphenyl)borat gebildetes Ionenpaar umfasst.

[0064] In einer weiteren Ausführungsform liefert die Erfindung ein Olefinpolymerisationsverfahren, bei dem
a) ein Metallocenkatalysatorvorläufer bereitgestellt wird, der durch die Formel $T(CpR_n)(Cp'R'_m)HfQ_2$ beschrieben wird, wobei

- (i) Cp und Cp' Cyclopentadienylliganden sind,
- (ii) jedes R und R' gleiche oder unterschiedliche Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind,
- (iii) T eine Brücke zwischen Cp und Cp' ist und einen substituierten oder unsubstituierten Methylen- oder Silylenrest umfasst,
- (iv) jedes Q ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder Halogen ist,
- (v) n die Zahl von Kohlenwasserstoffsubstituenten an Cp ist und $n = 0$ bis 4,
- (vi) m die Zahl von Kohlenwasserstoffsubstituenten an Cp' ist und $m = 0$ bis 4,

b) ein Aktivator bereitgestellt wird, der durch die Formel $[Ar_3C][NCA]$ beschrieben wird, wobei:

- (i) Ar ein Arylligand ist,
- (ii) Ar_3C Triarylcarbenium ist und
- (iii) NCA nicht-koordinierendes Anion ist,

c) durch Inkontaktbringen des Katalysatorvorläufers mit dem Aktivator ein aktiver kationischer Katalysator gebildet wird,

d) Olefinmonomer oder Olefinmonomermischungen mit dem kationischen Katalysator unter Olefinpolymerisationsbedingungen in Kontakt gebracht wird oder werden und

e) Polyolefin gewonnen wird.

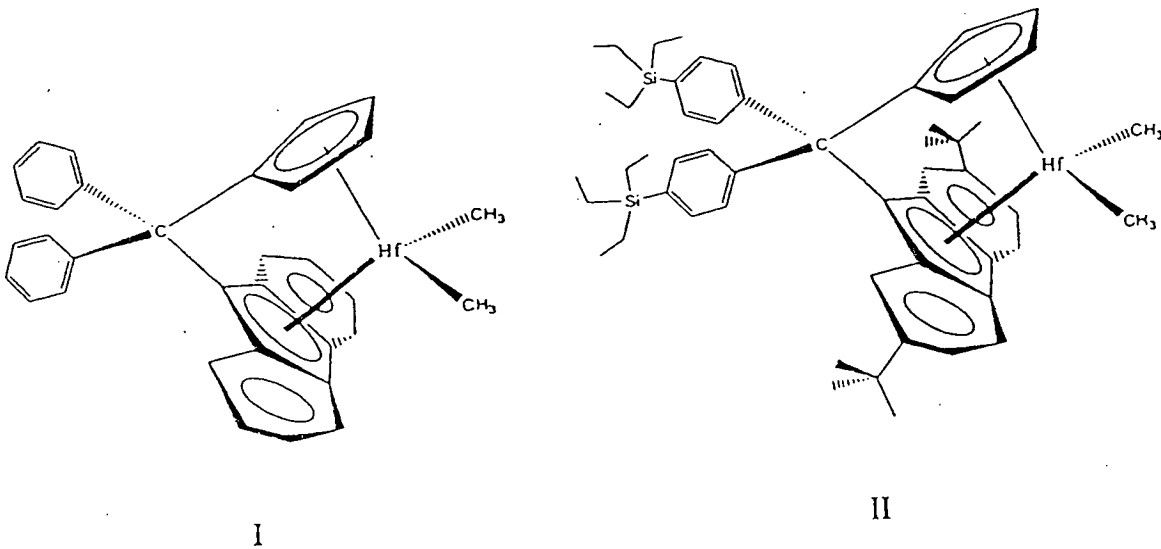
[0065] Vorzugsweise sind Cp, Cp', R, R', m und n so ausgewählt, dass CpR_m nicht gleich Cp'R'_n ist. Vorzugsweise ist das nicht-kordinierende Anion A(Ph*)₃X, wobei

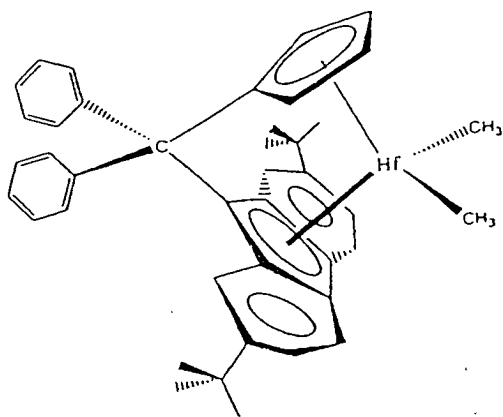
- A ein Gruppe-13-Metalloid ist
- Ph* Pentafluorphenylenrest ist und
- X Alkyl-, Alkylsilyl- oder Halogenid-substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes Phenyl ist.

[0066] Vorzugsweise ist A Bor. Vorzugsweise ist R_m so ausgewählt, dass CpR_m einen Fluorenyl- oder Indenylrest bildet. Vorzugsweise ist R_n so ausgewählt, dass CpR_n ein substituiertes oder unsubstituiertes Cyclopentadienidanion bildet.

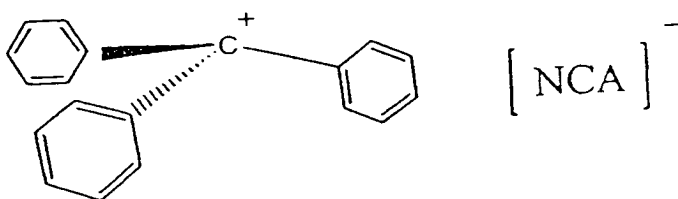
[0067] Vorzugsweise ist T CZZ' oder SiZZ'; wobei Z und Z' unabhängig ausgewählt sind aus substituierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Arylanteilen. Vorteilhafterweise sind Z und Z' unabhängig ausgewählt aus Phenyl und 4-(Triethylsilyl)phenyl. Z und Z' können Phenyl sein. Z und Z' können 4-(Triethylsilyl)phenyl sein.

[0068] In einer weiteren Ausführungsform liefert die Erfindung ein Metallocenkatalysatorsystem, das ein durch Inkontaktbringen von Metallocen und Aktivator gebildetes Ionenpaar umfasst, wobei das Metallocen die Formel I, II oder III besitzt und der Aktivator die Formel IV besitzt:





III



IV.

BEISPIELE

[0069] Alle Chargenpolymerisationsreaktionen wurden unter Verwendung des folgenden Verfahrens durchgeführt. Bei Raumtemperatur wurde der 0,5 l-Reaktor mit 250 ml trockenem Hexan, 18 ml (14 g) 1-Octen und 8 μ l TOA (25 Gew.-% in Hexan) beladen. Der Reaktor wurde auf 140 °C erhitzt und mit Ethylen auf 265 psi unter Druck gesetzt. Der Ethylenpartialdruck wurde während der Polymerisation durch einen Druckregulator konstant gehalten. Eine Katalysatorlösung, die durch Mischen eines 1 : 1-Molverhältnisses von Hafnocen zu Aktivator in Toluol präaktiviert worden war, wurde mit einer Geschwindigkeit in den Reaktor gepumpt, um eine geringe Ethylenaufnahme aufrechtzuerhalten und die Temperatur bei 140 bis 141 °C zu halten. Nach 20 Minuten wurde der Ethylen-Druck abgelassen und der Reaktorinhalt abgekühlt und Lösungsmittel entfernt, um das Polymer zu ergeben.

(Vergleichs)-Beispiel 1

[0070] Diese Reaktion setzte Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl als den Katalysatorvorläufer ein, mit Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Aktivator. Die Reaktion wurde im Wesentlichen wie oben beschrieben durchgeführt. Die durchschnittliche Aktivität für diesen Durchlauf betrug 246 g Polymer/Gramm Katalysator.

(Vergleichs)-Beispiel 2

[0071] Diese Reaktion setzte Dimethylsilanyl(bis(indenyl)hafniumdimethyl als den Katalysatorvorläufer und Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat als den Aktivator ein. Die durchschnittliche Aktivität betrug ungefähr 3200 g Polymer/Gramm Katalysator.

Beispiel 3

[0072] Diese Reaktion setzte Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl als den Katalysatorvorläufer und Triphenylmethyliumtetrakis(perfluor)borat als den Aktivator ein. Die durchschnittliche Aktivität betrug 1250 Polymer/Gramm Katalysator. Die Reaktion wurde wie oben beschrieben ablaufen gelassen.

[0073] Durch Vergleich von Beispiel 1 (Vergleich) mit Beispiel 3 kann man sehen, dass die Verwendung von

Triphenylcarbeniumkationen in dem Katalysatorvorläufer zu einer 3- bis 5-fachen Erhöhung der Katalysatoraktivität führt. Ähnliche Ergebnisse sieht man, wenn der Katalysatorvorläufer Dimethylsilanylenylbis(indenyl)hafniumdimethyl ist.

Patentansprüche

1. Metallocenkatalysatorsystem, das ein durch Kontaktieren von Metallocen und Aktivator gebildetes Ionenpaar umfasst, wobei

(a) das Metallocen durch die Formel $T(CpR_n)(Cp'R'_m)HfQ_2$ beschrieben wird, in der

(i) Cp und Cp' Cyclopentadienylliganden sind, von denen mindestens einer ein kondensiertes Ringsystem ist,

(ii) jedes R und R' gleiche oder unterschiedliche Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind,

(iii) T eine Brücke zwischen Cp und Cp' ist, wobei T substituierten oder unsubstituierten Methylen- oder Silylenrest umfasst,

(iv) jedes Q ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder Halogen ist,

(v) n die Zahl von Kohlenwasserstoffsubstituenten an Cp ist und $n = 0$ bis 4,

(vi) m die Zahl von Kohlenwasserstoffsubstituenten an Cp' ist und $m = 0$ bis 4, und

b) der Aktivator durch die Formel $[Ar_3C][NCA]$ beschrieben wird, in der

(i) Ar_3C Triarylcarbenium ist und

(ii) NCA nicht-koordinierendes Anion ist,

wobei Cp, Cp', R, R', m und n so ausgewählt sind, dass CpR_m nicht gleich $Cp'R'_n$ ist.

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem das nicht-koordinierende Anion $A(Ph^*)_3X$ ist, wobei

• A Gruppe-13-Metalloid ist

• Ph^* Pentafluorphenylenrest ist und

• X Alkyl-, Alkylsilyl- oder Halogenid-substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes Phenyl ist.

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 2, bei dem A Bor ist.

4. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem R_m so ausgewählt ist, dass CpR_m einen Fluorenyl- oder Indenylrest bildet.

5. Katalysatorsystem nach Anspruch 4, bei dem der Fluorenylrest zweifach mit t-Butyl-Resten substituiert ist.

6. Katalysatorsystem nach Anspruch 4, bei dem R_n so ausgewählt ist, dass CpR_n einen substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienidrest bildet.

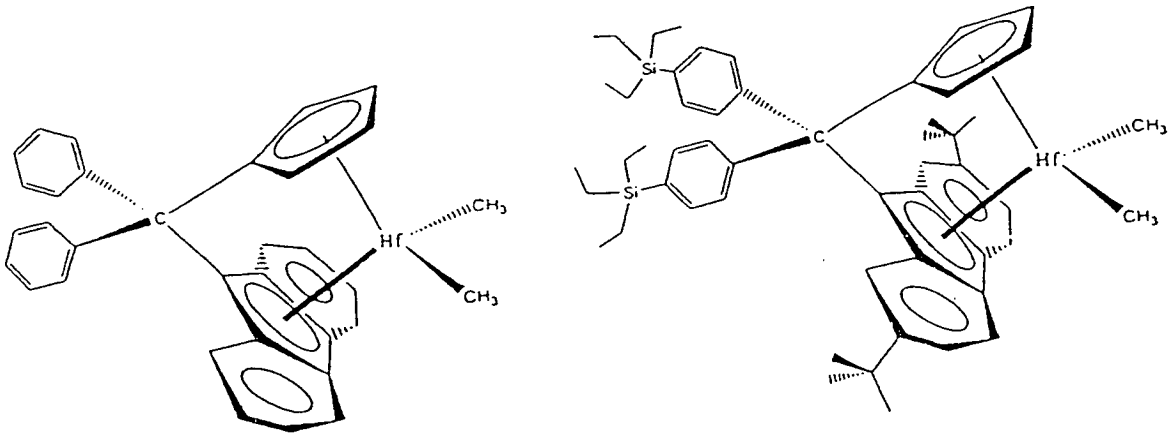
7. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem T CZZ' ist, wobei Z und Z' unabhängig ausgewählt sind aus gleichen oder unterschiedlichen substituierten Arylgruppen, oder bei dem T SiZZ' ist, wobei Z und Z' unabhängig ausgewählt sind aus substituierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Arylanteilen.

8. Katalysatorsystem nach Anspruch 7, bei dem Z und Z' unabhängig ausgewählt sind aus Trialkyl-substituierten Phenylanteilen.

9. Katalysatorsystem nach Anspruch 7, bei dem Z und Z' unabhängig ausgewählt sind aus Phenyl und 4-(Triethylsilyl)phenyl.

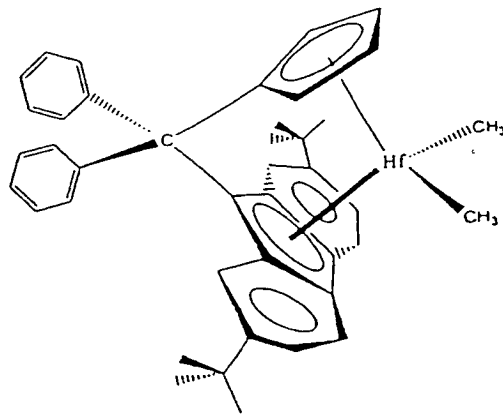
10. Katalysatorsystem nach Anspruch 9, bei dem Z und Z' 4-(Triethylsilyl)phenyl sind.

11. Metallocenkatalysatorsystem, das ein durch Kontaktieren von Metallocen und Aktivator gebildetes Ionenpaar umfasst, wobei das Metallocen die Formel I, II oder III besitzt und der Aktivator die Formel IV besitzt:

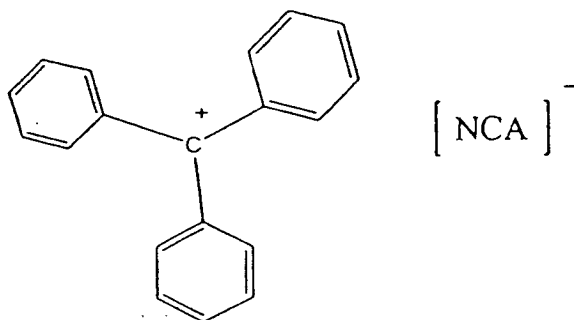


I

II



III



IV.

12. Metallocenkatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem das Metallocen Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl ist und bei dem der Aktivator Triphenylcarbeniumtetra(perfluorophenyl)borat ist.

13. Metallocenkatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem das Metallocen Di(4-(triethylsilylanyl)phe-

nyl)methylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl ist und bei dem der Aktivator Triphenylcarbeniumtetra(perfluorphenyl)borat ist.

14. Olefinpolymerisationsverfahren, bei dem

- a) das Katalysatorsystem der Ansprüche 1 bis 14 bereitgestellt wird,
- b) Olefinmonomer oder Olefinmonomermischungen mit dem kationischen Katalysator unter Olefinpolymerisationsbedingungen in Kontakt gebracht wird oder werden und
- c) Polyolefin gewonnen wird.

15. Olefinpolymerisationsverfahren, bei dem:

- a) das Metallocenkatalysatorsystem der Ansprüche 1 bis 14 bereitgestellt wird,
- b) durch Kontaktieren des Metallocens mit dem Aktivator ein aktiver kationischer Katalysator gebildet wird,
- c) Olefinmonomer oder Olefinmonomermischungen unter Olefinpolymerisationsbedingungen mit dem kationischen Katalysator in Kontakt gebracht wird oder werden und
- d) Polyolefin gewonnen wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen