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

(10) **DE 602 05 409 T2** 2006.05.11

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 472 294 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 409.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA02/00156**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 711 709.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/068829**
(86) PCT-Anmeldetag: **11.02.2002**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **21.08.2003**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.11.2004**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **03.08.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.05.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08F 10/00*** (2006.01)

(73) Patentinhaber:
NOVA Chemicals (International) S.A., Fribourg, CH

(74) Vertreter:
LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

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

(72) Erfinder:
GAO, Xiaoliang, Calgary, CA; CHISHOLM, P. Scott, Calgary, CA; KOWALCHUK, Gerald, Matthew, Calgary, CA; DONALDSON, D., Robert, Calgary, CA

(54) Bezeichnung: **MIT HALOGENSULFONSÄURE BEHANDELTER KATALYSATORTRÄGER FÜR DIE OLEFINPOLYMERISATION**

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 Katalysatorträger zur Olefinpolymerisation, insbesondere zur Ethylenpolymerisation.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Verwendung von Aluminoxan als Co-Katalysator für Ethylen-Polymerisationskatalysatoren wurde von Manyik et al. im US-Patent 3.231.550 dargelegt.

[0003] Anschließend haben Kaminsky und Sinn herausgefunden, dass sich Aluminoxane als ausgezeichnete Co-Katalysatoren eignen, wie dies im US-Patent 4.404.344 offenbart wird.

[0004] Die Verwendung eines Aluminoxan/Metallocen-Katalysators wird zudem beispielsweise im US-Patent 4.808.561 beschrieben.

[0005] Hlatky und Turner offenbaren im US-Patent 5.198.401 die Aktivierung von Bis-Cyclopentadienyl-Metallocen-Katalysatoren mit Boraktivatoren.

[0006] Die Erfinder haben nun herausgefunden, dass die Verwendung eines Metalloxid-Trägers, der mit einer Halogensulfonsäure behandelt worden ist, die Produktivität von Metallkatalysatoren der Gruppe 4 verbessert, die mit einem Aluminoxan oder einem Boraktivator aktiviert werden.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0007] In einer Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung einen Katalysatorträger zur Olefinpolymerisation bereit, umfassend:

1) einen behandelten Metalloxidträger, der durch Kontaktieren eines teilchenförmigem Metalloxidträgers mit einer Halogensulfonsäure hergestellt ist; und
2) einen Aktivator, der aus der aus einem Aluminoxan- und einem Boraktivator bestehenden Gruppe ausgewählt ist, worin der Aktivator auf dem behandelten Metalloxidträger abgeschieden ist.

[0008] In einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung auch einen Olefinpolymerisationskatalysator auf einem Träger bereit, der den oben definierten Katalysatorträger und einen Metallkatalysator der Gruppe 4 umfasst.

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt zudem ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatortechnik bereit. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Metallkatalysator der Gruppe 4 ein Phosphinimin-Katalysator.

BESTE ART DER DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die Verwendung von Metalloxidträgern bei der Herstellung von Olefinpolymerisationskatalysatoren ist Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung allgemein bekannt. Eine Liste von möglichen geeigneten Metalloxiden umfasst Oxide von Aluminium, Silicium, Zirconium, Zink und Titan. Aluminiumoxid, Siliciumoxid und Siliciumoxid/Aluminiumoxid sind Metalloxide, die zur Verwendung in Olefinpolymerisationskatalysatoren allgemein bekannt sind und aus Kosten- und Zweckmäßigkeitsgründen bevorzugt werden. Siliciumoxid wird insbesondere bevorzugt.

[0011] Das Metalloxid kann unter herkömmlichen Kalzinierungsbedingungen (wie etwa 20 min bis 12 h lang bei Temperaturen von 200 bis 800°C) kalziniert werden.

[0012] Es wird bevorzugt, dass das Metalloxid eine Teilchengröße von etwa 1 bis etwa 200 µm aufweist. Es wird besonders bevorzugt, dass die Teilchengröße zwischen etwa 30 und etwa 100 µm liegt, wenn der Katalysator in einer Gasphase oder in einem Suspensionspolymerisationsverfahren eingesetzt wird, und wenn der Katalysator in einer Lösungspolymerisation eingesetzt wird, sollte die Teilchengröße geringer (weniger als 10 µm) sein.

[0013] Herkömmliche poröse Metalloxide, die vergleichsweise große Oberflächen (größer als 1 m^2/g, vorzugsweise größer als 100 m^2/g, noch bevorzugter größer als 200 m^2/g) aufweisen, werden nichtporösen Metalloxiden vorgezogen.

[0014] Die in dieser Erfindung verwendeten behandelten Metalloxide werden durch direkte Behandlung des Metalloxids mit einer Halogensulfonsäure, wie z.B. Chlorsulfonsäure oder Fluorsulfonsäure, hergestellt. Fluorsulfonsäure ist leicht erhältlich, und ihre Verwendung wird bevorzugt.

Aktivatoren

[0015] Der in dieser Erfindung verwendete Aktivator ist aus 1) Aluminoxanen, und 2) Boraktivatoren ausgewählt, wobei die Verwendung eines Aluminoxans bevorzugt wird. Beschreibungen geeigneter Aktivatoren sind nachstehend angeführt.

[0016] Aluminoxane sind leicht erhältliche Handelsartikel, die als Co-Katalysatoren für Olefinpolymerisationskatalysatoren bekannt sind (insbesondere Gruppe-4-Metall-Metallocen-Katalysatoren). Eine allgemeingültige Formel zur Darstellung der Aluminoxane lautet:

$(R)_2AlO(RAlO)_mAl(R)_2$

worin die R jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind und m zwischen 0 und etwa 50 liegt. Das bevorzugte Aluminoxan ist Methylaluminoxan, worin R hauptsächlich Methyl ist. Im Handel erhältliches Methylaluminoxan ("MAO") und "modifiziertes MAO" werden zur Verwendung in vorliegender Erfindung bevorzugt. [Anmerkung: In "modifiziertem MAO" sind die R-Gruppen der obigen Formel hauptsächlich Methyl, wobei ein kleiner Teil der R-Gruppen höhere Hydrocarbyle darstellt, wie z.B. Ethyl, Butyl oder Octyl, um die Lösbarkeit des "modifizierten MAO" in aliphatischen Lösungsmitteln zu verbessern].

[0017] Die mit Halogensulfonsäure behandelten Metalloxide und Aluminoxane werden miteinander in Kontakt gebracht, um einen erfindungsgemäßen Katalysatorträger zu bilden. Dies wird vorzugsweise unter Anwendung herkömmlicher Verfahren durchgeführt, wie z.B. durch Vermischen des Aluminoxans und des behandelten Metalloxids in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff (wie z.B. Hexan oder Toluol) bei einer Temperatur von 10 bis 200°C für einen Zeitraum von 1 Minute bis zu mehreren Stunden. Die Menge an Aluminoxan reicht vorzugsweise aus, um 1 bis 40 Gew.-% Aluminoxan (bezogen auf das gemeinsame Gewicht des Aluminoxans und des behandelten Metalloxids) bereitzustellen.

Boraktivatoren

[0018] Die hierin verwendete Bezeichnung "Boraktivator" bezieht sich sowohl auf Borane als auch auf Boratsalze, die als Aktivatoren für Olefinpolymerisationskatalysatoren dienen. Diese Aktivatoren sind Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung allgemein bekannt.

[0019] Die Borane können allgemein anhand der folgenden Formel beschrieben werden:

$B(L)_3$

worin B Bor ist und L jeweils unabhängig voneinander ein substituierter oder unsubstituierter Hydrocarbylligand ist. Bevorzugte Beispiele für den L-Liganden umfassen Phenyl, Alkyl-substituiertes Phenyl und Halogen-substituiertes Phenyl, wobei Perfluorphenyl besonders bevorzugt wird.

[0020] Die Borate können allgemein anhand der folgenden Formel beschrieben werden:

$[A][B(L)_4]$

worin B Bor und die vier L-Liganden jeweils wie oben beschrieben sind; und [A] eine Carbonium-, Oxonium-, Sulfonium- oder Aniliniumkomponente des Boratsalzes darstellt. Spezifische Beispiele für Boraktivatoren umfassen:
Triethylammoniumtetra(phenyl)bor,
Tripropylammoniumtetra(phenyl)bor,
Tri(n-butyl)ammoniumtetra(phenyl)bor,
Trimethylammoniumtetra(p-tolyl)bor,

Trimethylammoniumtetra(o-tolyl)bor,
Tributylammoniumtetra(pentafluorphenyl)bor,
Tripropylammoniumtetra(o,p-dimethylphenyl)bor,
Tributylammoniumtetra(m,m-dimethylphenyl)bor,
Tributylammoniumtetra(p-trifluormethylphenyl)bor,
Tributylammoniumtetra(pentafluorphenyl)bor,
Tri(n-butyl)ammoniumtetra(o-tolyl)bor,
N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)bor,
N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)bor,
N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)n-butylbor,
N,N-2,4,6-Pentamethylaniliniumtetra(phenyl)bor,
Di(isopropyl)ammoniumtetra(pentafluorphenyl)bor,
Dicyclohexylammoniumtetra(phenyl)bor,
Triphenylphosphoniumtetra(phenyl)bor,
Tri(methylphenyl)phosphoniumtetra(phenyl)bor,
Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetra(phenyl)bor,
Tropyliumtetrakispentafluorphenylborat,
Triphenylmethyliumtetrakispentafluorphenylborat,
Benzol(diazonium)tetrakispentafluorphenylborat,
Tropyliumphenyltrispentafluorphenylborat,
Triphenylmethyliumphenyltrispentafluorphenylborat,
Benzol(diazonium)phenyltrispentafluorphenylborat,
Tropyliumtetrakis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat,
Triphenylmethyliumtetrakis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat,
Benzol(diazonium)tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)borat,
Tropyliumtetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)borat,
Benzol(diazonium)tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)borat,
Tropyliumtetrakis(1,2,2-trifluorethenyl)borat,
Triphenylmethyliumtetrakis(1,2,2-trifluorethenyl)borat,
Benzol(diazonium)tetrakis(1,2,2-trifluorethenyl)borat,
Tropyliumtetrakis(2,3,4,5-Tetrafluorphenyl)borat,
Triphenylmethyliumtetrakis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)borat, und
Benzol(diazonium)tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)borat.

[0021] Leicht im Handel erhältliche ionische Aktivatoren umfassen:
N,N-Dimethylaniliniumtetrakispentafluorphenylborat,
Triphenylmethyliumtetrakispentafluorphenylborat, und
Trispentafluorphenylboran.

[0022] Der Boraktivator wird vorzugsweise in einem äquimolaren Verhältnis, bezogen auf das Übergangsmetall im Katalysatormolekül eingesetzt (z.B. wenn der Katalysator ein Organometall-Komplex von Titan ist, dann beträgt das B:Ti-Molverhältnis 1), wobei der Boraktivator in geringeren Mengen oder in molarem Überschuss eingesetzt werden kann.

[0023] Es ist auch zulässig, ein Gemisch aus einem Boraktivator und einem Aluminoxan zu verwenden.

[0024] Das Metalloxid ist vorzugsweise (aber optional) mit einer Metallalkylverbindung behandelt.

[0025] Die hierin verwendete Bezeichnung Metallalkylverbindung bezieht sich auf ein Metallalkyl, das mit Oberflächenhydroxylgruppen auf den bevorzugten Siliciumoxid- oder Aluminiumoxidträgern reagieren kann.

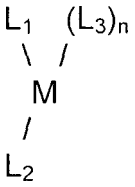
[0026] Beispiele umfassen Aluminium-, Zink- oder Magnesiumkomplexe mit einer aktiven Alkylgruppe. Zinkalkyle und Magnesiumalkyle sind in dieser Definition enthalten, wie auch Aluminiumkomplexe, die durch nachstehende Formel definiert sind:

$Al(R)_a(OR)_b(X)_c$.

[0027] Aluminiumalkyle (wie z.B. Triisobutylaluminium) werden aus Kosten- und Zweckmäßigkeitsgründen insbesondere bevorzugt. Gemische unterschiedlicher Alkyle, wie z.B. ein Gemisch aus Aluminiumalkyl und Magnesiumalkyl, können ebenfalls eingesetzt werden.

[0028] Das Metalloxid kann auch (optional) mit einem sperrigen Amin behandelt werden. Die hierin verwendete Bezeichnung sperriges Amin bezieht sich auf ein Amin mit zumindest einem Substituenten, der sperriger ist als eine Methylgruppe. Leicht erhältliche Amine, wie z.B. Phenyldimethylamin ($PhNMe_2$), werden bevorzugt.

[0029] Der resultierende Katalysatorträger eignet sich zur Verwendung bei Olefinpolymerisationsreaktionen bei Kombination mit einem Polymerisationskatalysator. Es kann jeder beliebige Polymerisationskatalysator eingesetzt werden, der durch ein Aluminoxan aktiviert wird. Beispiele für Katalysatoren umfassen Olefinpolymerisationskatalysatoren, die Metalle der Gruppe 4 (wie z.B. Ti, Hf oder Zr), Metalle der Gruppe 5 (insbesondere V), Fe, Cr und Pd, enthalten. Bevorzugte Katalysatoren enthalten ein Metall der Gruppe 4. Insbesondere wird im fertigen Katalysatorkomplex die Bereitstellung eines Al:M-Molverhältnisses von 10:1 bis 200:1, insbesondere 50:1 bis 150:1, bevorzugt (worin Al das vom Aluminoxan bereitgestellte Aluminium und M ein Metall der Gruppe 4 ist). Der Katalysatorträger (d.h. aus behandeltem Metalloxid und Aluminoxan) kann mit einem Polymerisationskatalysator unter Anwendung von Verfahren kombiniert werden, die herkömmlicherweise zur Herstellung von Aluminoxan/Metallocen-Katalysatoren auf Trägern eingesetzt werden. Solche Verfahren sind Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung allgemein bekannt. Allgemein kann eine Kohlenwasserstoffaufschlämmung des Katalysatorträgers mit dem Katalysatorkomplex in Kontakt gebracht werden. Vorzugsweise wird ein Kohlenwasserstoff verwendet, in dem der Katalysatorkomplex löslich ist. Die Beispiele veranschaulichen geeignete Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators auf Träger. Besonders bevorzugte Katalysatoren umfassen Metallkatalysatoren der Gruppe 4 der Formel:



worin M aus Titan, Hafnium und Zirconium ausgewählt ist; L_1 und L_2 unabhängig voneinander aus der aus Cyclopentadienyl-, substituierten Cyclopentadienyl- (einschließlich Indenyl- und Fluorenyl-) und Heteroatom-Liganden bestehenden Gruppe ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass L_1 und L_2 gegebenenfalls so verbrückt sind, dass sie einen zweizähnigen Liganden bilden; L_3 (bei jedem Vorkommen) ein aktivierbarer Ligand ist und n = 1 oder 2 ist. Vorzugsweise ist n = 2 (d.h. es gibt 2 monoanionische aktivierbare Liganden).

[0030] Wie bereits erläutert, können L_1 und L_2 jeweils unabhängig voneinander ein Cyclopentadienyl-Ligand oder ein Heteroatom-Ligand sein. Bevorzugte Katalysatoren umfassen Metallocene (in denen sowohl L_1 als auch L_2 Cyclopentadienyl-Liganden sind, die substituiert und/oder verbrückt sein können) und Monocyclopentadienyl-Heteroatomkatalysatoren (insbesondere einen Katalysator mit einem Cyclopentadienyl-Liganden und einem Phosphinimin-Liganden), wie in den Beispielen veranschaulicht wird.

[0031] Nachstehend folgt eine kurze Beschreibung von Beispielen für Liganden.

Cyclopentadienyl-Liganden

[0032] L_1 und L_2 können jeweils unabhängig voneinander ein Cyclopentadienyl-Ligand sein. Die hierin verwendete Bezeichnung "Cyclopentadienyl-Ligand" soll dessen breitere Bedeutung wiedergeben, nämlich die eines substituierten oder unsubstituierten Liganden mit einem Ring aus 5 Kohlenstoffatomen, der an das Metall über eine η-5-Bindung gebunden ist. Somit umfasst die Bezeichnung Cyclopentadienyl unsubstituiertes Cyclopentadienyl, substituiertes Cyclopentadienyl, unsubstituiertes Indenyl, substituiertes Indenyl, unsubstituiertes Fluorenyl und substituiertes Fluorenyl. Eine Liste von Beispielen von Substituenten für einen Cyclopentadienyl-Liganden umfasst die Gruppe, bestehend aus 1) C_{1-10}-Hydrocarbylresten; 2) Halogenatomen; 3) C_{1-8}-Alkoxyresten; 4) C_{6-10}-Aryl- oder -Aryloxyresten; 5) Amidoresten, die unsubstituiert oder mit bis zu zwei C_{1-8}-Alkylresten substituiert sind; 6) Phosphidoresten, die unsubstituiert oder mit bis zu zwei C_{1-8}-Alkylresten substituiert ist; 7) Silylresten der Formel $-Si-(R^X)_3$, worin die R^X unabhängig voneinander aus der aus Wasserstoff, C_{1-8}-Alkyl- oder -Alkoxyresten und C_{6-10}-Aryl- oder -Aryloxyresten bestehenden Gruppe ausgewählt sind; und 8) Germanylresten der Formel $Ge-(R^Y)_3$, worin R^X wie gerade eben definiert ist.

Aktivierbare Liganden

[0033] L_3 ist ein aktivierbarer Ligand. Die Bezeichnung "aktivierbarer Ligand" bezieht sich auf einen Liganden, der mittels Co-Katalysator oder "Aktivator" (z.B. Aluminoxan) aktiviert werden kann, um die Olefinpolymerisation zu erleichtern. Beispiele für aktivierbare Liganden sind unabhängig voneinander aus der aus dem Wasser-

stoffatom, Halogenatomen, C_{1-10}-Hydrocarbylresten, C_{1-10}-Alkoxyresten, C_{5-10}-Aryloxidresten (wobei jeder der Hydrocarbyl-, Alkoxy- und Aryloxidreste unsubstituiert oder gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einem C_{1-8}-Alkylrest, einem C_{1-8}-Alkoxyrest, einem C_{6-10}-Aryl- oder -Aryloxyrest und einem Amidorest, der unsubstituiert oder mit bis zu zwei C_{1-8}-Alkylresten substituiert ist, weiter substituiert ist) und Phosphidoresten, die unsubstituiert oder mit bis zu zwei C_{1-8}-Alkylresten substituiert sind, bestehenden Gruppe ausgewählt.

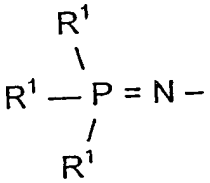
[0034] Die Anzahl der aktivierbaren Liganden hängt von der Valenz des Metalls und der Valenz des aktivierbaren Liganden ab. Wie zuvor erläutert, enthalten die bevorzugten Katalysatoren ein Metall der Gruppe 4 im höchsten Oxidationszustand (nämlich 4^+), und die bevorzugten aktivierbaren Liganden sind monoanionisch (wie z.B. ein Halogenid, insbesondere Chlorid, oder ein Alkyl, insbesondere Methyl). Folglich enthält der bevorzugte Katalysator zwei aktivierbare Liganden. In manchen Fällen liegt das Metall der Katalysatorkomponente nicht im höchsten Oxidationszustand vor. Beispielsweise würde eine Titan(III)-Komponente nur einen aktivierbaren Liganden aufweisen. Es ist auch zulässig, wenn auch nicht bevorzugt, einen dianionischen aktivierbaren Liganden einzusetzen.

Heteroatom-Liganden

[0035] Die hierin verwendete Bezeichnung "Heteroatom-Ligand" bezieht sich auf einen Liganden, der ein aus der aus Stickstoff, Bor, Sauerstoff, Phosphor und Schwefel bestehenden Gruppe ausgewähltes Heteroatom aufweist. Der Ligand kann über Sigma- oder Pi-Bindung an das Metall gebunden sein. Beispiele für Heteroatom-Liganden umfassen Phosphinimin-Liganden, Ketimid-Liganden, Siloxy-Liganden, Amido-Liganden, Alkoxy-Liganden, Bor-Heterozyklus-Liganden und Phosphol-Liganden. Es folgen kurze Beschreibungen solcher Liganden:

Phosphinimin-Liganden

[0036] Phosphinimin-Liganden sind durch folgende Formel definiert:



worin die R^1 jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Folgendem besteht: 1) dem Wasserstoffatom; 2) Halogenatomen; 3) C_{1-20}-Hydrocarbylresten, die entweder unsubstituiert oder mit einem Halogenatom substituiert sind; 4) C_{1-8}-Alkoxyresten; 5) C_{6-10}-Aryl- oder -Aryloxyresten; 6) Amidoresten; 7) Silylresten der Formel:

$-Si-(R^2)_3$,

worin die R^2 jeweils unabhängig voneinander aus der aus Wasserstoff, C_{1-8}-Alkyl- oder -Alkoxyresten und C_{6-10}-Aryl- oder -Aryloxyresten bestehenden Gruppe ausgewählt ist; und 8) Germanylresten der Formel

$Ge-(R^2)_3$,

worin R^2 wie oben definiert ist.

[0037] Bevorzugte Phosphinimine sind jene, worin jedes R^1 ein Hydrocarbylrest ist. Ein besonders bevorzugtes Phosphinimin ist Tri(tert-butyl)phosphinimin (d.h. worin jedes R^1 eine tert-Butylgruppe ist.

Ketimid-Liganden

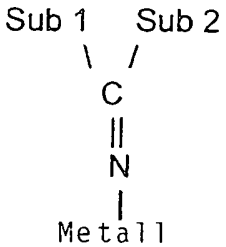
[0038] Die hierin verwendete Bezeichnung "Ketimid-Ligand" bezieht sich auf einen Liganden, der:

(a) an ein Metall der Gruppe 4 über eine Metall-Stickstoff-Atombindung gebunden ist;

(b) am Stickstoffatom einen einzigen Substituenten aufweist (wobei dieser einzige Substituent ein Kohlenstoffatom ist, das an das N-Atom doppelt gebunden ist); und

(c) zwei Substituenten aufweist (nachstehend beschriebene Sub 1 und Sub 2), die an das Kohlenstoffatom gebunden sind.

[0039] Die Bedingungen a, b und c werden nachstehend veranschaulicht:



[0040] Die Substituenten Sub 1 und Sub 2 können gleich oder unterschiedlich sein. Beispiele für die Substituenten umfassen Hydrocarbyle mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; Silylgruppen, Amidogruppen und Phosphidogruppen. Aus Kosten- und Zweckmäßigkeitsgründen wird bevorzugt, dass beide dieser Substituenten Hydrocarbyle, vorzugsweise einfache Alkyle, insbesondere tert-Butyl, sind.

Siloxy-Heteroliganden

[0041] Diese Liganden sind durch folgende Formel definiert:

$-(\mu)SiR_xR_yR_z$

worin das – eine Bindung zum Übergangsmetall darstellt und μ Schwefel oder Sauerstoff ist.

[0042] Die Substituenten am Si-Atom, nämlich R_x, R_y und R_z sind erforderlich, um das Bindungsorbital des Si-Atoms aufzufüllen. Die Verwendung eines bestimmten Substituenten aus R_x, R_y und R_z ist für den Erfolg der vorliegenden Erfindung nicht ausschlaggebend. Es wird bevorzugt, dass R_x, R_y und R_z jeweils eine C_{1-4}-Hydrocarbylgruppe, wie z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert-Butyl sind (aus dem einfachen Grund, dass solche Materialien leicht aus im Handel erhältlichen Materialien synthetisiert werden können).

Amido-Liganden

[0043] Unter der Bezeichnung "Amido" soll dessen breite, herkömmliche Bedeutung verstanden werden. Folglich sind diese Liganden gekennzeichnet durch: (a) eine Metall-Stickstoff-Bindung und (b) die Gegenwart zweier Substituenten (die üblicherweise einfache Alkyl- oder Silylgruppen sind) am Stickstoffatom.

Alkoxy-Liganden

[0044] Mit der Bezeichnung "Alkoxy" soll ebenfalls dessen herkömmliche Bedeutung wiedergegeben werden. Folglich sind diese Liganden durch Folgendes gekennzeichnet: (a) eine Metall-Sauerstoff-Bindung, und (b) die Gegenwart einer an das Sauerstoffatom gebundenen Hydrocarbylgruppe. Die Hydrocarbylgruppe kann eine Ringstruktur aufweisen und/oder substituiert sein (z.B. 2,6-Di-tert-butylphenoxy).

Bor-Heterozyklus-Liganden

[0045] Diese Liganden sind durch die Gegenwart eines Boratoms in einem Liganden mit geschlossenem Ring gekennzeichnet. Diese Definition schließt heterozyklische Liganden ein, die auch ein Stickstoffatom im Ring enthalten. Diese Liganden sind Fachleuten auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation allgemein bekannt und vollständig in der Fachliteratur beschrieben (siehe z.B. die US-Patente 5.637.659; 5.554.775 und die darin angeführten Verweise).

Phosphol-Liganden

[0046] Unter der Bezeichnung "Phosphol" soll ebenfalls dessen breite, herkömmliche Bedeutung verstanden werden. "Phosphole" sind zyklische Dienylstrukturen mit vier Kohlenstoffatomen und einem Phosphoratom im geschlossenen Ring. Das einfachste Phosphol ist C_4PH_4 (das analog zu Cyclopentadien ist, wobei ein Kohlenstoff im Ring durch Phosphor ersetzt ist). Die Phosphol-Liganden können beispielsweise mit C_{1-20}-Hydrocarbylresten (die gegebenenfalls Halogensubstituenten enthalten), Phosphidoresten, Amidoresten, Silyl- oder Alkoxyresten substituiert sein.

[0047] Phosphol-Liganden sind unter Fachleuten auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation ebenfalls allge-

mein bekannt und werden z.B. im US-Patent 5.434.116 (Sone, übertragen auf Tosoh) beschrieben.

Polymerisationsverfahren

[0048] Diese Erfindung eignet sich zur Verwendung in allen herkömmlichen Olefinpolymerisationsverfahren, wie z.B. so genannte "Gasphasen"-, "Suspensions"-, "Hochdruck"- oder "Lösungs"-Polymerisationsverfahren. Polyethylen, Polypropylen und Ethylen-Propylen-Elastomere sind Beispiele für Olefinpolymere, die gemäß dieser Erfindung hergestellt werden können.

[0049] Im bevorzugten Polymerisationsverfahren der Erfindung wird Ethylen eingesetzt, und es können andere Monomere enthalten sein, die damit copolymerisierbar sind, wie z.B. andere α-Olefine (mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Buten, Hexen oder Octen), und unter bestimmten Bedingungen Diene, wie z.B. Hexadienisomere, Vinylaromaten-Monomere, wie z.B. Styrol, oder zyklische Olefinmonomere, wie z.B. Norbornen.

[0050] Die vorliegende Erfindung kann auch dazu verwendet werden, elastomere Co- und Terpolymere von Ethylen, Propylen und optional einem oder mehreren Dienmonomeren herzustellen. Im Allgemeinen enthalten solche elastomere Polymere etwa 50 bis etwa 75 Gew.-% Ethylen, vorzugsweise etwa 50 bis 60 Gew.-% Ethylen, und dementsprechend 50 bis 25 Gew.-% Propylen. Ein Teil der Monomere, üblicherweise des Propylenmonomers, kann durch ein konjugiertes Diolefin ersetzt werden. Das Diolefin kann in Mengen von bis zu 10 Gew.-% des Polymers vorliegen, wobei es üblicherweise in Mengen von etwa 3 bis 5 Gew.-% vorliegt. Das resultierende Polymer kann eine Zusammensetzung aufweisen, die 40 bis 75 Gew.-% Ethylen, 50 bis 15 Gew.-% Propylen und bis zu 10 Gew.-% eines Dienmonomers umfasst, um 100 Gew.-% des Polymers bereitzustellen. Bevorzugte Beispiele für diese Diene umfassen, jedoch nicht ausschließlich, Dicyclopentadien, 1,4-Hexadien, 5-Methylen-3-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen. Besonders bevorzugt sind 5-Ethyliden-2-notbornen und 1,4-Hexadien.

[0051] Die Polyethylenpolymere, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können, umfassen üblicherweise nicht weniger als 60, vorzugsweise nicht weniger als 70 Gew.-% Ethylen, wobei der Rest ein oder mehrere $C_{4\text{-}10}$-α-Olefine umfasst, die vorzugsweise aus der aus 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen bestehenden Gruppe ausgewählt sind. Das gemäß der Erfindung hergestellten Polyethylen kann ein lineares niedrigdichtes (LD-) Polyethylen mit einer Dichte von etwa 0,910 bis 0,935 g/cm^3 sein. Die vorliegenden Erfindung könnte sich auch zur Herstellung von Polyethylen eignen, das eine Dichte unter 0,910 g/cm^3 aufweist, die als Polyethylene mit sehr niedriger Dichte (VLD) oder ultraniedriger Dichte (ULD) bezeichnet werden.

[0052] Der erfindungsgemäße Katalysator wird vorzugsweise in einem Suspensions- oder einem Gasphasenpolymerisationsverfahren eingesetzt.

[0053] In einem üblichen Suspensionspolymerisationsverfahren werden ein Gesamtreaktordruck von bis zu etwa 50 bar und eine Reaktortemperatur von bis zu etwa 200°C eingesetzt. Das Verfahren verwendet ein flüssiges Medium (z.B. einen Aromaten, wie z.B. Toluol, oder ein Alkan, wie z.B. Hexan, Propan oder Isobutan), in dem die Polymerisation stattfindet. Dies führt zu einer Lösung von festen Polymerteilchen im Medium. Schleifenreaktoren werden häufig in Suspensionsverfahren eingesetzt. In der öffentlich zugänglichen und in der Patentliteratur gibt es eine Reihe von detaillierten Beschreibungen von Suspensionspolymerisationsverfahren.

[0054] Im Allgemeinen wird in einem Fließbettpolymerisationsreaktor ein "Bett" aus Polymer und Katalysator angewandt, das mittels eines Monomerstroms, der zumindest teilweise gasförmig ist, fließfähig gemacht wird. Durch die Enthalpie der Polymerisation des durch das Bett strömenden Monomers wird Wärme erzeugt. Das nicht umgesetzte Monomer tritt aus dem Fließbett aus und wird zur Abfuhr dieser Wärme mit einem Kühlsystem in Kontakt gebracht. Das abgekühlte Monomer wird sodann zusammen mit Monomer-"Nachschub" durch die Polymerisationszone rezirkuliert, um jenes zu ersetzen, das im Versuch zuvor polymerisiert worden ist. Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung ist klar, dass die "fluidifizierte" Natur des Polymerisationsbetts hilft, die Reaktionswärme einheitlich zu verteilen/vermischen und dadurch die Bildung lokaler Temperaturgradienten (oder von "heißen Stellen" bzw. "hot spots") zu minimieren. Nichtsdestotrotz ist es essenziell, dass die Reaktionswärme geeignet entfernt wird, sodass ein Erweichen oder Schmelzen des Polymers (und der resultierenden, äußerst unerwünschten "Reaktionsbrocken") verhindert wird. Die augenscheinliche Methode, gute Vermischung und Kühlung zu erzielen, umfasst einen sehr starken Monomerstrom durch das Bett. Extrem starke Monomerströme verursachen jedoch unerwünschtes Mitreißen von Polymer.

[0055] Eine alternative (und bevorzugte) Herangehensweise für starken Monomerstrom umfasst die Verwendung einer inerten, kondensierbaren Flüssigkeit, die im Fließbett (wenn sie der Polymerisationsenthalpie ausgesetzt ist) siedet, dann das Fließbett als Gas verlässt und anschließend mit einem Kühlelement in Kontakt kommt, das die inerte Flüssigkeit kondensiert. Die kondensierte, abgekühlte Flüssigkeit wird dann in die Polymerisationszone zurückgeführt, und der Siede/Kondensations-Zyklus wiederholt sich.

[0056] Die oben beschriebene Verwendung eines kondensierbaren Flüssigkeitsadditiv bei einer Gasphasenpolymerisation wird von Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung häufig als "kondensierter Betriebsmodus" bezeichnet und mit zusätzlichen Details in den US-Patenten 4.543.399 und 5.352.749 beschrieben. Wie dies im US-Patent 4.543.399 angemerkt wird, ist es zulässig, Alkane, wie z.B. Butan, Pentane oder Hexane, als kondensierbare Flüssigkeit zu verwenden, wobei die Menge solcher kondensierter Flüssigkeiten vorzugsweise nicht über 20 Gew.-% der Gasphase liegt.

[0057] Andere im US-Patent 4.543.399 angemerkte Reaktionsbedingungen zur Polymerisation von Ethylen umfassen:
Bevorzugte Polymerisationstemperaturen: etwa 75 bis etwa 115°C (wobei die niedrigeren Temperaturen für niedrig schmelzende Copolymere bevorzugt werden, insbesondere für jene mit Dichten von weniger als 0,915 g/cm^3, und die höheren Temperaturen für Copolymere und Homopolymere mit höheren Dichten bevorzugt werden); und Druck: bis zu etwa 1.000 psi (wobei der bevorzugte Bereich für die Olefinpolymerisation in einem Bereich von etwa 100 bis 350 psi liegt).

[0058] Im US-Patent 4.543.399 wird gelehrt, dass das Fließbettverfahren zur Herstellung von Polyethylen gut angepasst ist, wobei jedoch angeführt wird, dass andere Monomere eingesetzt werden können, wie dies im Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung der Fall ist.

[0059] Weitere Details werden anhand der nachstehenden, nicht einschränkenden Beispiele angegeben.

BEISPIELE

[0060] Die folgenden Abkürzungen werden in den Beispielen verwendet:

1. TIBAL =	Triisobutylaluminium
2. Gew.-% =	Gewichtsprozent
3. g =	Gramm
4. mmol =	Millimol
5. ~ =	ungefähr
6. U/min =	Umdrehungen pro Minute
7. Ph =	Phenyl
8. Me =	Methyl
9. BEM =	Butylethylmagnesium
10. HO_3SF =	Fluorsulfonsäure
11. psig =	Pfund pro Quadratzoll (Manometerdruck)
12. [C_2] =	Ethylenkonzentration (Mol pro Liter)
13. tBu =	tert-Butyl
14. Ind =	Indenyl
15. n-Bu =	normales Butyl
16. Cp =	Cylcopentadienyl
17. ml =	Milliliter

Teil A Herstellung von modifizierten Trägern

[0061] Sofern nicht anders angegeben, wurden die in den Beispielen verwendeten Siliciumoxidträger in zwei Schritten kalziniert:

1) zwei Stunden bei 200°C in Luft; gefolgt von
2) sechs Stunden bei 600°C unter Stickstoff.

Beispiel S1

[0062] TIBAL (25,2 Gew.-% in Heptan, 19,68 g, 25 mmol) wurde langsam zu einer Siliciumoxid-Aufschlämmung (XPO-2408, zuvor kalziniert; 10 g) in Heptan (~100 ml) zugesetzt und bei Raumtemperatur mit einem

mechanischen Hängerührer (~140 U/min) gerührt. Die Aufschlämmung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

[0063] Das mit TIBAL behandelte Siliciumoxid wurde durch eine Fritte filtriert und sorgfältig mit Heptan gespült. Das isolierte Siliciumoxid wurde in einen Dreihalsrundkolben übergeführt und in Heptan wiederaufgeschlämmt. $B(C_6F_5)_3$ (0,512 g, 1 mmol) wurde als Lösung in Heptan (~2 bis 3 ml) zugesetzt und das Gemisch 10 Minuten lang gerührt.

[0064] $PhNMe_2$ (0,121 g, 1 mmol) wurde der Aufschlämmung als Lösung in Heptan (~2 bis 3 ml) zugesetzt und das Gemisch weitere 5 Minuten lang gerührt.

[0065] In Heptan (~2 bis 3 ml) verdünnte HO_3SF (0,1 g, 1 mmol) wurde dem Reaktionsgemisch zugesetzt und das Rühren bei Raumtemperatur über Nacht beibehalten.

[0066] Das modifizierte Siliciumoxid wies eine bräunlich-graue Farbe mit einigen kleinen schwarzen Feststoffen auf. Das Produkt wurde durch eine Fritte filtriert, mit Heptan gespült und im Vakuum getrocknet. Das isolierte Siliciumoxid wurde zur weiteren Verwendung in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S2

[0067] TIBAL (25,2 Gew.-% in Heptan, 19,68 g, 25 mmol) wurde langsam zu einer Siliciumoxid-Aufschlämmung (XPO-2408, zuvor kalziniert; 10 g) in Heptan (~100 ml) zugesetzt und bei Raumtemperatur mit einem mechanischen Hängerührer (~140 U/min) gerührt. Das Rühren wurde über Nacht beibehalten.

[0068] Das mit TIBAL behandelte Siliciumoxid wurde durch eine Fritte filtriert und sorgfältig mit Heptan gespült. Das Siliciumoxid wurde in einen Dreihalsrundkolben übergeführt und in Heptan wiederaufgeschlämmt. $PhNMe_2$ (0,606 g, 5 mmol) wurde der Aufschlämmung als Lösung in Heptan (~2 bis 3 ml) zugesetzt und das Gemisch weitere 10 Minuten lang gerührt.

[0069] In Heptan (~2 bis 3 ml) verdünnte HO_3SF (0,5 g, 5 mmol) wurde dem Reaktionsgemisch zugesetzt und das Rühren bei Raumtemperatur über Nacht beibehalten. Die Zugabe von Fluorsulfonsäure führte zu Rauchbildung, und es wurde eine merkliche Verdunkelung des Gemischs beobachtet.

[0070] Das modifizierte Siliciumoxid wurde filtriert, mit Heptan gespült und im Vakuum getrocknet. Das isolierte Siliciumoxid wurde zur weiteren Verwendung in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S3

[0071] $PhNMe_2$ (0,606 g, 5 mmol) wurde als pures Reagens zu einer Siliciumoxid-Aufschlämmung (XPO-2408, zuvor kalziniert; 10 g) zugesetzt, die mit TIBAL (25,2 Gew.-% in Heptan, 19,68 g, 25 mmol) vorbehandelt worden war, und bei Raumtemperatur in Heptan (100 ml) mit einem mechanischen Hängerührer (~290 bis 300 U/min) gerührt; das Reaktionsgemisch wurde 25 Minuten lang gerührt.

[0072] HO_3SF (0,5 g, 5 mmol) wurde als pures Reagens zugetropft, was zu Rauchbildung und einer merklichen Verdunkelung des Gemischs (grau-schwarze Verfärbung) mit schwarzen festen Brocken führte. Das Rühren wurde über Nacht beibehalten.

[0073] Das modifizierte Siliciumoxid wurde filtriert, mit wasserfreiem Heptan gespült und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde gesiebt (Entfernung von ~0,27 g Feststoffen) und zur weiteren Verwendung (11,4 g) in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S4

[0074] Gleich wie S2.

Beispiel S5

[0075] $PhNMe_2$ (0,606 g, 5 mmol) wurde als pures Reagens zu einer Siliciumoxid-Aufschlämmung (XPO-2408, zuvor kalziniert; 10 g) zugesetzt, die mit BEM (19,9 Gew.-% in Heptan, 13,88 g, 25 mmol) in Heptan (~125 ml) vorbehandelt worden war, und bei Raumtemperatur mit einem mechanischen Hängerührer (~200

U/min) gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Minuten lang gerührt und anschließend HO_3SF (0,5 g, 5 mmol) als pures Reagens zugesetzt. Es wurde leichte Rauchbildung beobachtet). Die Aufschlämmung wurde weitere 23 Stunden lang gerührt.

[0076] Das beige Gemisch wurde filtriert, mit wasserfreiem Heptan gespült und im Vakuum getrocknet. Das blassgelbe Siliciumoxid wurde gesiebt und zur weiteren Verwendung (12,04 g) in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S6

[0077] $PhNMe_2$ (0,5 g, 5 mmol) wurde als pures Reagens zu einer Siliciumoxid-Aufschlämmung (XPO-2408, zuvor kalziniert; 10 g) zugesetzt, die mit BEM (19,9 Gew.-% in Heptan, 13,88 g, 25 mmol) in Heptan (~125 ml) vorbehandelt worden war, und bei Raumtemperatur mit einem mechanischen Hängerührer (~200 U/min) gerührt, was zu Rauchbildung führte. Das Reaktionsgemisch wurde sodann 24 Stunden lang gerührt.

[0078] Die gelbe Aufschlämmung wurde filtriert, mit wasserfreiem Heptan gespült und im Vakuum getrocknet. Das Produkt war zu flockig, um gesiebt zu werden. Somit wurde es, wie es war, isoliert und zur weiteren Verwendung (12,63 g) in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S7

[0079] TIBAL (25,2 Gew.-% in Heptan, 19,68 g, 25 mmol) wurde langsam zu einer Siliciumoxid-Aufschlämmung (XPO-2408, zuvor kalziniert; 10 g) in Heptan (100 ml) zugesetzt und bei Raumtemperatur mit einem mechanischen Hängerührer (140 U/min) gerührt. Die Aufschlämmung wurde bei Raumtemperatur ein Wochenende lang gerührt.

[0080] Das mit TIBAL behandelte Siliciumoxid wurde durch eine Fritte filtriert und sorgfältig mit Heptan gespült. Das im Wesentlichen trockene Siliciumoxid wurde in einen Dreihalsrundkolben übergeführt und in Heptan wiederaufgeschlämmt. In Heptan (~2 bis 3 ml) verdünnte HO_3SF (0,5 g, 5 mmol) wurde zum Reaktionsgemisch zugetropft und das Rühren bei Raumtemperatur über Nacht beibehalten. Das Reaktionsgemisch nahm eine tiefgelbe Färbung an.

[0081] Das olivgrüne Reaktionsgemisch (mit schwarzen Feststoffen) wurde filtriert, mit wasserfreiem Heptan gespült und im Vakuum getrocknet. Das isolierte blassgelbe Siliciumoxid (~10 bis 11 g) wurde zur weiteren Verwendung in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S8

[0082] SiO_2 (XPO-2408, zuvor kalziniert; 10 g), das mit PMAO-IP (12,9% AL; MT-1097-32-89) vorbehandelt worden war, wurde in wasserfreiem Toluol (100 ml) mit einem mechanischen Hängerührer aufgeschlämmt. Danach wurde festes $[PhNMe_2H][O_3SF]$ (1,11 g, 5 mmol, hergestellt durch Vermischen von $PhNMe_2$ und HO_3SF in Heptan) langsam zugesetzt und das Reaktionsgemisch bei 330 U/min ein Wochenende lang gerührt.

[0083] Die Aufschlämmung war grün-blau, und alle Salzbrocken waren dispergiert worden. Der Feststoff wurde durch eine Fritte filtriert, mit wasserfreiem Toluol gespült und im Vakuum getrocknet. Das modifizierte Siliciumoxid wurde zur weiteren Verwendung (10,6 g) in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S9

[0084] Siliciumoxid (XPO-2408, zuvor kalziniert; 10 g), das mit TIBAL (25,2 Gew.-% in Heptan, 19,68 g, 25 mmol) vorbehandelt worden war, und $[PhNMe_2H][O_3SF]$ (1,11 g, 5 mmol) wurden in einem Dreihalsrundkolben als Feststoffe vereinigt. Wasserfreies Toluol (~125 ml) wurde zugesetzt und die Aufschlämmung mit einem mechanischen Hängerührer (~300 U/min) gerührt. Das Rühren des leicht beigefarbenen Reaktionsgemischs wurde über Nacht beibehalten.

[0085] Die Aufschlämmung wurde bei 60°C zusätzlich 22,5 Stunden unter Rühren erhitzt.

[0086] Das modifizierte Siliciumoxid wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, mit wasserfreiem Heptan gespült und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde gesiebt (Entfernung von 0,02 g Feststoffen) und zur weiteren Verwendung (10,6 g) in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S10

[0087] HO_3SF (3,0 g, 30 mmol) wurde zu einer Siliciumoxid-Aufschlämmung (ein im Handel erhältliches, von W. R. Grace erworbenes Siliciumoxid unter der Handelsbezeichnung "XPO-2408", zuvor kalziniert; 10 g) in wasserfreiem Heptan (~100 ml) zugetropft und bei Raumtemperatur in Heptan mehrere Stunden lang mit einem mechanischen Hängerührer (~250 U/min) gerührt; das Rühren wurde über Nacht auf ~150 U/min verringert. Die Aufschlämmung war eine dunkelgelb-orangefarbene Suspension.

[0088] Der braun-schwarze Feststoff wurde mit einer Fritte abfiltriert, sorgfältig mit Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das olivgrüne fluorsulfatierte Siliciumoxid wurde zur weiteren Verwendung in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S11

[0089] $PhNMe_2$ (0,5 g, 5 mmol) wurde als Lösung in wasserfreiem Heptan (~2 bis 3 ml) zu einer Siliciumoxid-Aufschlämmung (XPO-2408, zuvor kalziniert; 10 g) zugesetzt, die mit TIBAL (25,2 Gew.-% in Heptan, 19,68 g, 25 mmol) in Heptan (~100 ml) vorbehandelt worden war, und bei Raumtemperatur mit einem mechanischen Hängerührer (~210 U/min) gerührt; das Reaktionsgemisch wurde 15 Minuten lang gerührt.

[0090] In Heptan (~2 bis 3 ml) verdünntes CF_3SO_3H (0,750 g, 5 mmol) wurde zum Reaktionsgemisch zugetropft, was zu Rauchbildung führte. Das Rühren wurde über Nacht beibehalten.

[0091] Bei der Aufschlämmung wurde eine gelbliche Färbung beobachtet, die sich auf dem Grund des Reaktionsgefäßes konzentrierte. Nach dem Filtrieren wurde der Feststoff mit wasserfreiem Heptan gespült und im Vakuum getrocknet. Das weiße Siliciumoxid wurde gesiebt, womit einige weiße Feststoffe entfernt wurden, und zur weiteren Verwendung (11,4 g) in einer Glovebox gelagert.

Beispiel S12

[0092] TIBAL (25,2 Gew.-% in Heptan, 31,51 g, 40 mmol) wurde rasch zu einer Aluminiumoxid-Aufschlämmung (aktiviert, basisch, Brockmann I, erworben von Sigma-Aldrich, zuvor kalziniert; 10 g) in wasserfreiem Heptan (~125 ml) zugesetzt und bei Raumtemperatur mit einem mechanischen Hängerührer (~300 U/min) gerührt. Innerhalb von 5 bis 10 Minuten nach Zugabe von TIBAL wurde eine Verdickung des Reaktionsgemischs beobachtet. Das Rühren wurde ~68 Stunden lang beibehalten.

[0093] Das mit TIBAL behandelte Aluminiumoxid wurde durch eine Fritte filtriert und sorgfältig mit Heptan gespült. Das im Wesentlichen trockene Aluminiumoxid wurde in einen Dreihalsrundkolben übergeführt und in Heptan wiederaufgeschlämmt. $PhNMe_2$ (0,606 g, 5 mmol) wurde als pures Reagens zur Aufschlämmung zugetropft und das Rühren weitere 30 Minuten lang beibehalten.

[0094] Dem Reaktionsgemisch wurde als pures Reagens HO_3SF (0,5 g, 5 mmol) zugesetzt und das Rühren bei Raumtemperatur über Nacht beibehalten. Die Zugabe von Fluorsulfonsäure führte zu Rauchbildung, und es wurde eine merkliche beige-braune Färbung des Gemischs beobachtet.

[0095] Nach ~24-stündigem Rühren wurde das modifizierte Aluminiumoxid filtriert, mit Heptan gespült und im Vakuum getrocknet. Das isolierte Produkt wurde gesiebt (Entfernung von ~0,04 bis 0,05 g Feststoffen) und zur weiteren Verwendung (10,9 g) in einer Glovebox gelagert. Der Feststoff weist eine nicht einheitliche beige-braune Färbung auf.

Beispiel S13

[0096] Gleich wie S2.

Teil B Herstellung von Katalysatoren auf Trägern

Teil B.1 Herstellung von Katalysatorkomponenten

[0097] Allgemeine Vorgehensweise: Toluol wurde vor der Verwendung von Sauerstoff befreit und getrocknet (durch Aluminiumoxidsäulen, Desoxokatalysator und aktivierte Molekularsiebe unter Stickstoff). Sofern nicht anders angegeben wurden das Toluol und andere Lösungsmittel (z.B. Heptan) auf diese Weise getrocknet und

von Sauerstoff befreit. Das Trägermaterial, nämlich Siliciumoxid "XPO-2408" wurde für die Vergleichsbeispiele oder modifizierte Träger für die erfindungsgemäßen Beispiele in einen 100-ml-Kolben eingewogen, und zur Herstellung einer Aufschlämmung wurde Toluol zugesetzt. Eine Lösung von Methylaluminoxan (ein im Handel erhältliches Material, das unter der Handelsbezeichnung "PMAO-IP" von Akzo Nobel verkauft wird) mit 12 Gew.-% Aluminium wurde zur Aufschlämmung zugesetzt, während die Aufschlämmung mit einem mechanischen Rührer oder mit einem Magnetrührer mit minimaler Rührungsgeschwindigkeit gerührt wurde.

Teil B.2 Herstellung von Katalysatorsystemen auf Trägern

[0098] Die Katalysatorkomponentenaufschlämmung aus Teil 1 wurde 16 Stunden lang gerührt und zur Entfernung des Überstands filtriert, wonach der Feststoff in Toluol wiederaufgeschlämmt wurde.

[0099] Eine Lösung eines Katalysatorkomplexes (ausreichend viel, um ein Al-Ti- oder Al-Zr-Molverhältnis von ungefähr 120:1 bereitzustellen) wurde langsam zur Aufschlämmung zugesetzt. Das kombinierte Gemisch wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur und weitere 2 Stunden lang bei 45°C gerührt. Die Feststoffe des Katalysatorsystems wurden abfiltriert und mit geringen Mengen Toluol 3-mal gewaschen. Der Katalysator wurde im Vakuum getrocknet und gesiebt.

Teil C Polymerisation von Ethylen

[0100] Allgemeine Vorgehensweise: Alle Polymerisationsschritte wurden unter Verwendung eines mit Rührer versehenen 2-Liter-Autoklaven, der im Gasphasenmodus betrieben wurde, durchgeführt. Die Polymerisationen erfolgten bei einem Gesamtreaktionsdruck von 200 psig bei 80 bis 90°C. Es wurde ein Keimkristallbett aus trockenem NaCl (160 g) verwendet. Eine vorgegebene Menge einer 25%igen Lösung von Triisobutylaluminium (TIBAL) wurde als Giftfänger verwendet. Einige Copolymerisationen wurden untersucht, indem Hexen (5 oder 10 ml) und/oder Wasserstoff in den Reaktor injiziert wurde.

[0101] Nach der Zugabe des Fängers (und eines Comonomers) wurde Ethylen verwendet, um das Katalysatorsystem in den Autoklaven zu drängen und den Druck im Reaktor auf einen Gesamtdruck von 200 psig zu bringen. Die allgemeinen Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1

Betriebsbedingungen des Polymerisationsreaktors

Lösungsmittel	5 ml Hexan, mit Katalysator versetzt
Betriebsmodus	Gasphase
Keimkristallbett	160 g NaCl
Katalysatorcharge	liegt in einem Bereich zw. 10 bis 35 mg
Alkylfänger	25 Gew.-% TIBAL in Hexan (Akzo-Nobel)
Al (vom Alkylfänger) : M	250:1
Ethylen	0,4351- bis 0,5174-molar
Wasserstoff	0- bis 0,4-molar
Comonomer	0- bis 0,019-molares Hexen
Reaktionsdruck	200 psig
Reaktionstemperatur	90 °C
Reaktionszeit	60 Minuten

[0102] Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche (Beispiele 1 bis 36) sind in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 1 – Vergleich

[0103] Der Katalysator wurde hergestellt, indem PMAO-IP (Akzo-Nobel) und (tBu_3PN)(Ind)$TiCl_2$ auf kalziniertes Siliciumoxid (XPO-2408, 2 Stunden lang unter Luft bei 200°C und 6 Stunden lang unter N_2 bei 600°C kalziniert) mit einer Titanbeladung von 0,037 mmol/g beschichtet wurden. Das Verhältnis Al:Ti betrug 120:1. 35 mg eines solchen Katalysators ergaben 26 g Polyethylen. Die Aktivität des Katalysators betrug 39.812 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiel 2

[0104] Der Katalysator wurde hergestellt, indem PMAO-IP (Akzo-Nobel) und (tBu_3PN)(Ind)$TiCl_2$ auf den Träger S1 beschichtet wurden. Die Titanbeladung betrug 0,037 mmol/g, und das Verhältnis Al:Ti betrug 120:1. 13 mg eines solchen Katalysators ergaben 10 g Polyethylen. Die Aktivität des Katalysators betrug 41.225 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiel 3

[0105] Der Katalysator wurde hergestellt, indem PMAO-IP (Akzo-Nobel) und (tBu_3PN)(Ind)$TiCl_2$ auf den Träger S2 beschichtet wurden. Die Titanbeladung betrug 0,037 mmol/g. 30 mg eines solchen Katalysators führten zu einer außer Kontrolle geratenen Reaktion. Die Polymerisation musste abgebrochen werden.

Beispiele 4 und 5

[0106] Es wurden die gleichen Katalysatoren wie in Beispiel 3 verwendet. Aber die Menge wurde auf 11 mg reduziert. In beiden Fällen war die Temperaturabweichung zu hoch. Es wurde keine signifikante Aktivität erzielt.

Beispiel 6

[0107] Der Katalysator wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, wobei die Titan-Beladung auf 0,019 mmol/g verringert wurde. Es wurden 10 mg dieses Katalysators verwendet, und der Versuch verlief sehr gleichförmig. Es wurden 32 g Polyethylen erhalten. Die Aktivität betrug 333.970 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiel 7

[0108] Es wurden 6 mg des Katalysators aus Beispiel 6 verwendet. Die Copolymerisation mit 5 ml 1-Hexen ergab 32 g Polymere. Die Aktivität betrug 604.569 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiele 8 und 9

[0109] Ähnlich wie Beispiel 7, wobei 5 psi Wasserstoff dem Reaktor zugesetzt wurden. Die Aktivitäten betrugen 80.766 und 118.764 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiel 10

[0110] Der Träger wurde gleich wie S2 gemacht. Dieser Träger (S3) wurde verwendet, um einen Katalysator ähnlich dem aus Beispiel 6 herzustellen. Es wurden 11 mg des Katalysators verwendet und 33 g Polyethylen hergestellt. Die Aktivität betrug 313.096 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiele 11 und 12

[0111] Der Träger wurde erneut hergestellt. Dieser Träger (S4) wurde verwendet, um einen Katalysator ähnlich dem in Beispiel 6 und Beispiel 10 herzustellen. Die Polymerisation fand in einem anderen Reaktor statt. Die Aktivitäten betrugen 286.000 und 211.442 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiele 13 und 14

[0112] Der Träger S5 wurde hergerstellt, indem das kalzinierte Siliciumoxid mit Butylethylmagnesium (BEM) umgesetzt wurde. Die Ti-Beladung betrug 0,037 mmol/g. Die Aktivitäten betrugen 120.611 und 96.347 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiele 15 und 16

[0113] Der Träger S6 wurde verwendet, um den Katalysator auf Träger herzustellen. Die Aktivitäten betrugen 118.366 und 11.256 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiele 17 bis 21

[0114] Der Träger (S7) wurde hergerstellt, indem im Wesentlichen die gleichen Schritte zur Herstellung von Träger S2 angewandt wurden, mit der Ausnahme, dass $PhNMe_2$ weggelassen wurde. Der unter Verwendung von S7 hergestellte Katalysator war zwar sehr aktiv, jedoch nicht so aktiv wie die unter Verwendung von S2, S3 oder S4 hergestellten Katalysatoren. Siehe Tabelle 2.

Beispiele 22 und 23 – Vergleich

[0115] Auf Siliciumoxid getragenes PMAO-IP wurde durch Umsetzung mit [$PhNHMe_2$][FSO_3] modifiziert. Das bedeutet, dass nach dem [$PhNHMe_2$][FSO_3] kein zusätzliches Aluminoxan zugesetzt wurde. Dieser Träger wurde verwendet, um als Träger für den Titankatalysator zu dienen. Die Aktivitäten in den beiden Versuchen betrugen 6.431 und 10.886 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiel 24

[0116] Träger S9, der durch Umsetzung von mit TIBAL behandeltem Siliciumoxid mit [$PhNHMe_2$][FSO_3] hergestellt wurde. Der mit diesem Träger hergestellte Katalysator wies eine Aktivität von 63.824 gPE/mmolTi[C_2]hr auf.

Beispiel 25

[0117] Es wurden 32 mg des unter Verwendung des Trägers S10 hergestellten Katalysators verwendet. Die Polymerisationstemperatur nahm sehr rasch zu, sodass das Experiment mit einer niedrigeren Konzentration an Titankatalysator wiederholt wurde (Beispiel 26).

Beispiel 26

[0118] Die Katalysatormenge wurde von 32 mg auf 10 mg verringert. Es wurde ein gleichmäßig ablaufender Versuch erzielt. Die Katalysatoraktivität ergab 107.186 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiele 27 und 28

[0119] S11 wurde verwendet, um den Katalysator auf Träger herzustellen. Die Katalysatoraktivitäten dieser beiden zufallsveränderten Versuche betrugen 66.794 und 72.012 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiel 29

[0120] Der Katalysator wurde unter Verwendung von S12 hergestellt und wies eine Aktivität von lediglich 53.530 gPE/mmolTi[C_2]hr auf.

Beispiel 30 – Vergleich

[0121] $(n\text{-}BuCp)_2ZrCl_2$ wurde auf kalzinierten XPO-2408 beschichtet. Die Katalysatoraktivität betrug 28.422 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiel 31

[0122] $(n\text{-}BuCp)_2ZrCl_2$ wurde auf S4 mit einer Zr-Beladung von 0,05 mmol/g beschichtet. 42 mg des Katalysators ergaben 89,8 g Polyethylen. Die Katalysatoraktivität betrug 84.795 gPE/mmolTi[C_2]hr.

Beispiel 32

Wiederholung von Beispiel 31

Beispiele 33 und 34

[0123] Der Katalysator (Ind)(t-Bu_3P=N)$TiMe_2$ (Beladung: 0,037 mmol/g Träger) wurde mit $B(C_6F_5)_3$ in Toluol in einem Verhältnis von 1:3 vermischt. Die Lösung wurde sodann zu einer Aufschlämmung des Trägers S3 in Toluol zugesetzt. Die Aufschlämmung wurde 1 Stunde lang trockengepumpt. Der feste Katalysator wurde vor der Verwendung gesiebt. Die Aktivität ist in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 35

[0124] Der Träger S3 wurde mit $B(C_6F_5)_3$ (0,111 mmol/g Träger) vermischt und über Nacht mechanisch gerührt. Anschließend wurde der Katalysator (Ind)(t-Bu_3P=N)$TiMe_2$ (Beladung: 0,037 mmol/g Träger) zugesetzt. Das Gemisch wurde 1 Stunde lang gerührt und trockengepumpt. Die Aktivität bei Ethylenpolymerisation ist in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 36 – Vergleich

[0125] Der Katalysator (Ind)(t-Bu_3P=N)$TiMe_2$ wurde mit $B(C_6F_5)_3$ in Toluol in einem Verhältnis von 1:3 vermischt. Die Lösung wurde zu kalziniertem XPO-2408-Siliciumoxid, das mit TIBAL behandelt war, zugesetzt. Das Gemisch wurde trockengepumpt. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

TABELLE 2

Ergebnisse der Polymerisationsaktivitäten

Beispiel	Träger	Träger-code	Katalysator-beladung (mmol/g Träger)	Katalysator-gewicht (mg)	Hexen (ml)	Wasserstoff (psi)	Polymer-gewicht (g)	Aktivität (gPE/mmolTi)[C_2]hr
1	SiO_2	XPO-2408	0,037	35	0	0	26	39.812
2	SiO_2+$B(C_6F_5)_5$+$PhNMe_2$+FSO_3H	S1	0,037	13	0	0	10	41.225
3	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S2	0,037	30	0	0	40	zu heiß, abgebrochen
4	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S2	0,037	11	0	0	38	185.140 weiterhin zu heiß
5	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S2	0,037	11	0	0	26	126.674 zu heiß
6	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S2	0,019	10	0	0	32	333.970
7	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S2	0,019	6	5	0	32	604.569
8	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S2	0,019	8	5	5	6,7	80.766
9	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S2	0,019	15	5	5	15,7	118.764
10	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S3 Wiederholung von S2	0,019	11	0	0	33	313.096
11	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S4 Wiederholung von S2	0,019	20,9	0	0	59	286.000
12	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+FSO_3H	S4	0,019	7,7	0	0	1506	211.442
13	SiO_2BEM+FSO_3H	S5	0,037	28	0	0	63,4	120.611
14	SiO_2BEM+FSO_3H	S5	0,037	8,9	0	0	16	96.347
15	SiO_2BEM+$PhNMe_2$+FSO_3H	S6	0,037	16,3	0	0	36	118.366
16	SiO_2BEM+$PhNMe_2$+FSO_3H	S6	0,037	7,9	0	0	16,4	111.256
17	SiO_2TIBAL+FSO_3H	S7	0,037	25	0	0	39	zu heiß
18	SiO_2TIBAL+FSO_3H	S7	0,037	9	0	0	31	weiterhin zu heiß 184.598
19	SiO_2TIBAL+FSO_3H	S7	0,019	10	0	0	18,8	196.207
20	SiO_2TIBAL+FSO_3H	S7	0,019	16	0	0	7,2	46.964
21	SiO_2TIBAL+FSO_3H	S7	0,019	35	0	0	29	86.474
22	SiO_2PMAO-IP+$PhNMe_2$]+[FSO_3]	S8	0,037	10	0	0	1,2	6.431
23	SiO_2PMAO-IP+[$PhNMe_2$]+[FSO_3]	S8	0,037	32	0	0	6,5	10.886
24	SiO_2TIBAL+[$PhNMe_2$]+[FSO_3]	S9	0,037	11	0	0	13,1	63.824
25	SiO_2+FSO_3H	S10	0,037	32	0	0	24	40.194
26	SiO_2+FSO_3H	S10	0,037	10	0	0	20	107.186
27	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+CF_3SO_3H	S11	0,019	15	0	0	9,6	66.794
28	SiO_2TIBAL+$PhNMe_2$+CF_3SO_3H	S11	0,019	10	0	0	6,9	72.012

29	Al_2O_3TIBAL+PhNMe$_2$+FSO_3H	S12	0,037	17	0	0	17	53,53
30	XPO-2408SiO_2	unbehandeltes SiO_2	0,1	30	0	0	43	28.422
31	SiO_2TIBAL+PhNMe$_2$+FSO_3H	S13	0,05	42	0	0	89,8	84.795
32	SiO_2TIBAL+PhNMe$_2$+FSO_3H	S13	0,05	29	0	0	57,5	78.634
33	SiO_2TIBAL+PhNMe$_2$+FSO_3H	S3	0,037	32	0	0	18,9	31.653
34	SiO_2TIBAL+PhNMe$_2$+FSO_3H	S3	0,037	47	0	0	23	26.226
35	SiO_2TIBAL+PhNMe$_2$+FSO_3H	S3	0,037	30	0	0	28	50.020
36	SiO_2TIBAL	unbehandelt	0,0423	29	0	0	6,1	9,621

Anmerkung: Sofern nicht anders angegeben, ist der Organometall-Katalysator (Ind)(t-Bu_3PN)$TiCl_2$.

Der Cokatalysator ist PMAO-IP. Das Molverhältnis von Al:Ti beträgt 120:1 wenn die Ti-Beladung 0,037 mmol/g beträgt, oder Al:Ti = 240:1, wenn die Ti-Beladung 0,019 mmol/g beträgt (gelegentlich wurde ein Verhältnis von 120:1 eingesetzt).

In den Beispielen 30, 31 und 32 ist der Katalysator (n-BuCp)$_2$$ZrCl_2$.

Unter "zu heiß" wird verstanden, dass ein extremer Temperaturanstieg beobachtet wurde.

GEWERBLICHE ANWENDBARKEIT

[0126] Diese Erfindung stellt eine Technologie bereit, die sich für die Herstellung von Ethylenpolymeren eignet, insbesondere von Copolymeren von Ethylen mit α-Olefinen. Die Ethylen(co)polymere können in einer Vielzahl verschiedener Anwendungen eingesetzt werden, einschließlich extrudierter, spritzgegossener und blasgeformter Produkte.

Patentansprüche

1. Katalysatorträger zur Olefinpolymerisation, umfassend:
1) einen behandelten Metalloxidträger, der durch Kontaktieren eines teilchenförmigem Metalloxidträgers mit einer Halogensulfonsäure hergestellt ist; und
2) einen Aktivator, der aus der aus einem Aluminoxan- und einem Boraktivator bestehenden Gruppe ausgewählt ist, worin der Aktivator auf dem behandelten Metalloxidträger abgeschieden ist.

2. Katalysatorträger nach Anspruch 1, der außerdem einen Aluminiumkomplex der Formel

$Al(R)_a(OR)_b(X)_c$

umfasst, worin R eine Hydrocarbylgruppe ist;
OR ein Alkoxid ist;
X ein Halogenid ist;
mit der Maßgabe, dass gilt: (i) a + b + c = 3 und (ii) a ≥ 1.

3. Katalysatorträger nach Anspruch 2, worin der Aluminiumkomplex ein Trialkylaluminium ist.

4. Katalysatorträger nach Anspruch 3, worin der Aluminiumkomplex Triisobutylaluminium ist.

5. Katalysatorträger nach einem der Ansprüche 1 bis 4, der außerdem ein sperriges Amin umfasst.

6. Katalysatorträger nach Anspruch 5, worin das sperrige Amin Phenyldimethylamin ist.

7. Katalysatorträger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin der teilchenförmige Metalloxidträger Silica mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 200 µm ist.

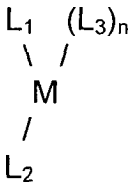
8. Katalysatorträger nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das Aluminoxan (Methyl)aluminoxan ist.

9. Katalysatorträger nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die Halogensulfonsäure Fluorsulfonsäure ist.

10. Trägerkatalysator, umfassend einen Katalysatorträger nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und einen Übergangsmetallkatalysator.

11. Trägerkatalysator nach Anspruch 10, worin der Übergangsmetallkatalysator ein Organometall-Komplex eines Metalls der Gruppe 4 ist.

12. Trägerkatalysator nach Anspruch 11, worin der Organometall-Komplex eines Metalls der Gruppe 4 durch die folgende Formel definiert ist:



worin M aus Titan, Hafnium und Zirconium ausgewählt ist; L_1 und L_2 unabhängig voneinander aus der aus Cyclopentadienyl-, substituierten Cyclopentadienyl- (einschließlich Indenyl- und Fluorenyl-) und Heteroatom-Liganden bestehenden Gruppe ausgewählt ist, mit der Maßgabe, dass L_1 und L_2 gegebenenfalls so verbrückt sind, dass sie einen zweizähnigen Liganden bilden; L_3 (bei jedem Vorkommen) ein aktivierbarer Ligand ist und n = 1 oder 2 ist.

13. Verfahren zur Herstellung von linearem Polyethylen niedriger Dichte, umfassend das Kontaktieren von Ethylen und zumindest eines C_{3-8}-α-Olefins unter Polymerisationsbedingungen in Gegenwart eines Trägerkatalysators nach einem der Ansprüche 10 bis 12.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen