



(10) **DE 698 36 415 T3** 2014.03.27

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 958 309 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 36 415.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/02656**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 90 6330.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/034965**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **13.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.11.2006**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **09.10.2013**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.03.2014**

(51) Int Cl.: **C08F 10/00** (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:
37323 P

07.02.1997 US

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

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

(72) Erfinder:
MARKEL, Eric, J., Kingwood, TX 77345, US

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607, Hamburg, DE

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNG VON VINYL ENTHALTENDEN POLYMEREN**

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft vinylhaltige Makromere, die unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatorverbindungen mit Alumoxan-Cokatalysatoraktivatoren aus Olefinen hergestellt sind.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Polymere mit endständigem Vinyl, zu denen für die Zwecke dieser Anmeldung Oligomere, Homopolymere und Copolymere gehören, die aus zwei oder mehr Monomeren hergestellt sind, sind bekanntermaßen brauchbar für Postpolymerisations- oder Postoligomerisierungsreaktionen, weil an einem Polymerkettenende oder beiden ethylenische Ungesättigkeit zur Verfügung steht. Zu solchen Reaktionen gehören Additionsreaktionen, wie jene, die zum Pfropfen anderer ethylenisch ungesättigter Einheiten verwendet werden, und weitere Einschubpolymerisation, bei der die Polymere mit endständigem Vinyl mit anderen Monomeren copolymerisiert werden, wie α -Olefinen und/oder anderen einschubpolymerisierbaren Monomeren. In diesem letzteren Fall werden die Polymere mit endständigem Vinyl oft als Makromonomere oder Makromere bezeichnet.

[0003] Frühe Arbeiten mit Metallocen-Übergangsmetall-Katalysatorverbindungen, die mit Alkylalumoxanen wie Methylalumoxan aktiviert werden, führten zu Beobachtungen, dass ihre Verwendung in der Olefinpolymerisation in einem höheren Prozentsatz des produzierten Polymers zu ungesättigten Endgruppen führte, als es bei Einschubpolymerisation unter Verwendung traditioneller, vor Metallocen vorhandenen Ziegler-Natta-Katalysatoren gewesen war. Siehe EP-A-0 129 638 und ihr äquivalentes US-Patent 5,324,800. Spätere Arbeiten von Resconi et al., berichtet in Olefin Polymerization at Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium and -hafnium centers: Chain-Transfer Mechanisms. J. Am. Chem. Soc, 1992, 114, 1025–1032, ergaben die Beobachtungen, dass die Verwendung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconocen oder -hafnocen bei der Propylenoligomerisierung β -Methylelimination gegenüber der üblicherweise erwarteten β -Hydrideliminierung als Mittel für Kettenübertragung oder Polymerkettenabbruch begünstigte. Dies basierte auf Beobachtungen, dass das Verhältnis von Vinylendgruppen zu Vinylidenendgruppen im Bereich von 92 zu 8 für das Zirkonocen und 98 zu 2 für das Hafnocen lag.

[0004] Zusätzlich zu diesen Beobachtungen sprach WO 94/07930 von Vorteilen des Einschließens langkettiger Verzweigungen in Polyethylen durch den Einbau von Makromeren mit endständigem Vinyl in Polyethylenketten, wobei die Makromere kritische Molekulargewichte größer als 3800 haben, oder in anderen Worten 250 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten. Es wird gesagt, dass Bedingungen, die die Bildung von Polymeren mit endständigem Vinyl begünstigen, hohe Temperaturen, kein Comonomer, keine Übertragungsmittel und ein Nicht-Lösungsverfahren oder eine Dispersion unter Verwendung eines Alkanverdünnungsmittels sind. Es wird auch gesagt, dass die Erhöhung der Temperatur während der Polymerisation β -Hydrid-eliminiertes Produkt ergibt, beispielsweise während man Ethylen zugibt, um so eine Ethylen-„Endverkappung“ zu bilden. Das Dokument fährt weiter mit der Beschreibung einer großen Klasse sowohl Mono-Cyclopentadienyl- als auch Bis-Cyclopentadienyl-Metallocenen als erfindungsgemäß geeignet fort, wenn sie entweder mit Alumoxanen oder ionisierenden Verbindungen aktiviert werden, um stabilisierende nicht-koordinierende Anionen zu liefern. Die Beispiele illustrieren alle die Verwendung des Lewisäureaktivators Tris(perfluorphenyl)bor mit Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl bei einer Polymerisationstemperatur von 90°C. Die Copolymerisation wurde mit Ethylen und den beiden jeweiligen Makromeren unter Verwendung der gleichen Katalysatorsysteme durchgeführt, die zur Bildung der Makromere verwendet worden waren.

[0005] Verzweigte Ethylenmakromere sind in WO 95/11931 beschrieben. Gemäß dieser Offenbarung sollen Vinylgruppen mehr als 75 Mol.%, insbesondere mehr als 80 Mol.% der gesamten ungesättigten Gruppen sein, und das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) soll im Bereich von 100 bis 20.000 liegen. Das Herstellungsverfahren der beschriebenen Makromere wird mit einer Übergangsmetallverbindung angegeben, die Metalle der Gruppen 3 bis 10 enthält. Cyclopentadienyl-derivate der Gruppe 4, 5 und 6 werden in dieser Hinsicht als befriedigend verwendbar bezeichnet. Diese Übergangsmetallverbindungen werden auch als in der Lage zur Bildung ionischer Komplexe durch Umsetzung mit ionischen Verbindungen, Alumoxan oder Lewisäuren bezeichnet, die für die Polymerisation geeignet sind. Das Verhältnis der Übergangsmetallkomponente zu der Alumoxan-Komponente wird als erwünscht bezeichnet, wenn es 1/10 bis 1/10 000 oder am meisten bevorzugt 1/30 bis 1/2000 ist. Beispiele 1 und 7 illustrieren die Ethylenmakromerherstellung mit Verhältnissen von Alumoxanverbindung zu Übergangsmetallverbindung von 240 beziehungsweise 2000.

[0006] Verschiedene Patente sprechen die Verwendung von Metallocenkatalysatoren mit unterschiedlichen Niveaus an aktivierenden Alumoxanokatalysatoren an. Eines davon ist US 4,752,597, wobei relativ kohlenwasserstoffunlösliche feste Reaktionsprodukte von Metallocenen und Alumoxan hergestellt werden, indem man die beiden in einem geeigneten Lösungsmittel umsetzt, wobei die Molverhältnisse von Aluminiummetall zu Übergangsmetall zwischen 12:1 und 100:1 liegen. Das feste Reaktionsprodukt wird dann entfernt. Dieses feste Reaktionsprodukt wird als brauchbar für Gasphasen-, Aufschlammungs- und Lösungspolymerisation bezeichnet.

[0007] Die weitere Technik spricht die Herstellung von Polymeren mit ungesättigten Kettenenden mit verschiedenen Metallocenen unter verschiedenen Bedingungen an, wobei jede der Vinyl-, Vinyliden-, Vinylen- und tri-substituierten Ungesättigkeit aus den angegebenen Verfahren resultiert. Die Schwierigkeit, durch Standardcharakterisierungsverfahren ($^1\text{H-NMR}$ oder $^{13}\text{C-NMR}$) die Summe der gesättigten Kettenenden zu bestimmen, hat dazu geführt, dass in der Technik die Charakterisierung ungesättigter Endgruppen durch die Fraktion der Summe von jedem Typ von Ungesättigkeit zu den gesamten ungesättigten Enden anerkannt wurde. Industriell effiziente Produktionsverfahren würden von hohen Konzentrationen an ungesättigter Endgruppe zu der gesamten Endgruppenpopulation, das heißt einschließlich der gesättigten Enden, stark profitieren. Die angegebenen Variationen der Molekulargewichtsverteilungen und die Unmöglichkeit, den resultierenden Typ von Kettenenden genau zu bestimmen oder vorherzusagen, oder die weniger begünstigte Produktion von ungesättigten Kettenenden, die kein Vinyl sind, schränkt die Nützlichkeit des Standes der Technik ein. Vinylkettenenden werden allgemein als reaktiver gegenüber Kettenendfunktionalisierung und Einschub in nachfolgende Polymerisationsreaktionen angesehen als die anderen Typen, und sind bevorzugter. Es wurden demnach zusätzliche Arbeiten durchgeführt, um das Herstellungsverfahren für Polymer mit endständiger Vinylkette, dessen Vorhersagbarkeit und Nützlichkeit zur Verwendung zur Herstellung verzweigter Polymere zu verbessern.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Die Erfindung umfaßt ein Olefinpolymerisationsreaktionsprodukt mit Olefin-Ungesättigkeit, die vorwiegend Vinyl ist. In diesen Reaktionsproduktzusammensetzungen ist die molare Konzentration an Vinylgruppen größer als oder gleich 50% der gesamten molaren Polymerkettenkonzentration. Spezieller ist, wie aus Gelpermeationschromatographie-(GPC) und Differentialbrechungsindex-(DRI)-Messungen berechnet wurde, die Erfindung eine polymere Reaktionsproduktmaterialzusammensetzung, die Ethylenpolymerketten umfasst, die Copolymere sind, bei denen das Comonomer C_3 - bis C_{12} - α -Olefin ist, wobei die Ethylenpolymerketten ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel, " M_n ") von 1500 bis 50.000, eine Molekulargewichtsverteilung gemäß Gelpermeationschromatographie (145°C) und Differentialbrechungsindex von 2 bis 4, ein Verhältnis von Vinylgruppen zu Gesamtolefingruppen gemäß der folgenden Formel:

$$\frac{\text{Vinylgruppen}}{\text{Olefingruppen}} \geq [\text{Comonomermolprozentsatz} \div 0,1]^a \times 10^a \times b \quad (1)$$

aufweisen, wobei $a = -0,24$ und $b = 0,8$, und wobei die Gesamtanzahl an Vinylgruppen pro 1000 Kohlenstoffatome größer als oder gleich $8000 \div M_n$ ist, wobei die Vinylgruppenmessung durch Gelpermeationschromatographie (145°C) und $^1\text{H-NMR}$ (125°C) vorgenommen wird und die Ethylenpolymerketten nach einem Verfahren erhältlich sind, bei dem man ein oder mehrere Olefinmonomere mit einer Katalysatorlösungszusammensetzung kontaktiert, die eine Übergangsmetallkatalysatorverbindung und ein Alumoxan enthält, wobei das Verhältnis von Aluminium zu Übergangsmetall 10:1 bis 100:1 beträgt.

[0009] Bei einem überraschend hochwirksamen Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit hohen Niveaus an Vinylungesättigkeit kontaktiert man ein oder mehrere Olefinmonomere mit einer Katalysatorlösungszusammensetzung, die eine Übergangsmetallkatalysatorverbindung und ein Alumoxan enthält, wobei das Verhältnis von Aluminium zu Übergangsmetall 10:1 bis 100:1 beträgt. Vinylhaltige Kettenausbeuten in Niveaus von mehr als 70% der gesamten ungesättigten Ketten können erreicht werden, während gleichzeitig hohe Ausbeuten an ungesättigten Ketten in den gesamten Polymerketten erhalten werden, berechnet aus GPC und NMR. Die Verwendung dieser Verfahrensbedingungen ermöglicht vorhersagbare Makromercharakteristika sowohl in Form des Molekulargewichts als auch der Vinylungesättigkeit, wodurch ferner die Herstellung verzweigter Polymere mit maßgeschneiderten Charakteristika möglich ist, die für verbesserte Verarbeitungsanwendungen geeignet sind, beispielsweise wobei die Schmelzverarbeitung entweder erforderlich oder industriell bevorzugt ist, und in Polymergemischen, bei denen die Wahl der Makromermonomer- oder -comonomerbestandteile zu verbesserten Verträglichkeiten oder anderen Charakteristika des Polymergemisches führen kann.

[0010] Die Erfindung liefert auch ein verzweigtes Polymer, das Zweige aufweist, die von Ethylenpolymerketten abgeleitet sind, die Copolymere sind, bei denen das Comonomer C_3 - bis C_{12} - α -Olefin ist, wobei die Ethy-

lenpolymerketten ein M_n von 1500 bis 75.000 und ein Verhältnis von Vinylgruppen zu Gesamtolefingruppen gemäß der Formel:

$$\frac{\text{Vinylgruppen}}{\text{Olefingruppen}} \geq [\text{Comonomermolprozentsatz} \div 0,1]^a \times 10^a \times b \quad (1)$$

aufweisen, wobei $a = -0,24$ und $b = 0,8$, und die eine Gesamtanzahl der Vinylgruppen pro 1000 Kohlenstoffatome größer oder gleich $8000 \div M_n$ aufweisen.

[0011] Bei einem Verfahren zur Herstellung des verzweigten Polymers

- i) kontaktiert man ein oder mehrere Olefinmonomere mit einer Katalysatorlösungszusammensetzung, die eine Übergangsmetallkatalysatorverbindung und ein Alumoxan enthält, wobei das Verhältnis von Aluminium zu Übergangsmetall 10:1 bis 220:1 beträgt, wodurch Polymere mit hohen Niveaus an Vinylungesättigkeit hergestellt werden, und
- ii) bringt man das Produkt aus Stufe i) in eine Einschubpolymerisationsumgebung mit einer Katalysatorverbindung ein, die in der Lage ist, raumerfüllendes Monomer einzubauen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0012] Fig. 1 illustriert die Beispiele 1 bis 24 der Anmeldung und zeigt die Vinylausbeuten als Prozentsatz der gesamten olefinischen Gruppen in den Polymerprodukten und ihre Beziehung in Übereinstimmung mit der folgenden Formel (i). Die Vinylgruppen wurden gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Verfahren charakterisiert, wie in der Anmeldung beschrieben ist.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0013] Die erfindungsgemäßen polymeren Makromermaterialzusammensetzungen sind die polymeren Kettenreaktionsprodukte der Einschub- oder Koordinationspolymerisation von olefinischen Monomeren. Es wurden effektiv Mittel zum Erreichen hoher Anteile vinylhaltiger Ketten relativ zu der Gesamtanzahl ungesättigter Ketten in den Polymerisationsreaktionsprodukten erreicht, die Niveaus erreichten mehr als 80% Vinyl enthaltende Ketten und sogar mehr als 90%. Für Copolymere hingen die Vinylkettenniveaus von dem Verhältnis von Ethylen zu Comonomer ab, wie in Gleichung (1) definiert. Die polymeren Zusammensetzungen oder Reaktionsprodukte enthalten Ketten mit engen Polydispersitäten, 2 bis 4 oder sogar 2 bis 3,5.

[0014] In der obigen Formel (1) liegen die Werte für a und b innerhalb der bevorzugten Bereiche, die in Tabelle A angegeben sind.

Tabelle A

a	b
-0,20	0,8
-0,18	0,83
-0,15	0,83
-0,10	0,85

[0015] Die Gesamtzahl der Vinylgruppen pro 1000 Kohlenstoffatome des polymeren Reaktionsprodukts ist in der Regel größer als 0,13 und kleiner als 9,85.

[0016] Die so beschriebenen polymeren Materialzusammensetzungen zeigen höhere Zahlen an vinylhaltigen Ketten für das gesamte polymere Reaktionsprodukt einschließlich sowohl von Polymerketten mit gesättigten Gruppen als auch von solchen mit ungesättigten Gruppen. Demnach können diese Polymerprodukte effektiv für nachfolgende Reaktionen verwendet werden, in denen reaktive Vinylgruppen gebraucht werden. Ein Maß für die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen polymeren Produkte wird durch die beobachteten Reaktionseffizienzen illustriert, das heißt die Ausbeute der angestrebten Reaktionsprodukte der funktionalisierten Reaktionen oder Makromercopolymerisationsreaktionen. Je größer der gesamte Vinylgruppengehalt ist, um so größer ist die Ausbeute des funktionalisierten Polymers oder die Ausbeute der Makromerzweige enthaltenden Copolymere.

[0017] Ein breiter Bereich der erfindungsgemäßen polymeren Reaktionsprodukte, die Vinylmakromere enthalten, können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen synthetisiert werden. Die mit diesen Katalysatoren polymerisierten Monomere sind Ethylen und C₃- bis C₁₂- α -Olefine. Wie von dieser Liste vorgeschlagen wurde, ist erfindungsgemäß jedes Comonomer geeignet, das mit Ethylen durch Koordinations- oder Einschubpolymerisation copolymerisierbar ist. Hierzu gehören außerdem innenständige Olefine, wie 1-Buten, substituierte Olefine, wie 3-Methyl-1-penten, mehrfach substituierte Olefine, wie 3,3-Dimethyl-1-hexen, und aromatische Olefine. Das Zusammenfügen von Monomeren in den polymeren Reaktionsprodukten ist nicht nur auf statistische Copolymere oder Mischungen statistischer Copolymere begrenzt. Es ist in der Technik bekannt, dass die Sequenz von Monomer und Comonomeren in den Ketten durch verschiedene Mittel, beispielsweise Differentialkatalyse oder sequentielle Polymerisationsverfahren, kontrolliert werden kann, um brauchbare Eigenschaften zu verleihen.

[0018] Das Verfahren zur Herstellung des polymeren, vinylhaltigen Makromerprodukts der Erfindung beinhaltet das Kontaktieren der Monomere mit einer Katalysatorlösungszusammensetzung, die eine Übergangsmetallkatalysatorverbindung und ein Alumoxan in bevorzugten Verhältnissen von Aluminium zu Übergangsmetall enthält. Bei der Herstellung der Katalysatorlösung kontaktiert man in der Regel den Alumoxanaktivator mit der Übergangsmetallverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel, um eine Lösung des aktivierten Katalysators zu bilden. Toluol ist in Anbetracht der hohen Löslichkeit von Alumoxan und vielen der Übergangsmetallverbindungen, die als Katalysatoren geeignet sind, wenn sie darin aktiviert werden, ein bevorzugtes Lösungsmittel für die Katalysatorlösung. Andere Lösungsmittel, die sowohl den Aktivator als auch die Übergangsmetallverbindung in signifikantem Maße solvatisieren können, wie leicht empirisch bestimmt werden kann, sind auch geeignet. Sowohl aliphatische als auch aromatische Lösungsmittel sind geeignet, solange die Übergangsmetallverbindung und der Alumoxanaktivator bei den verwendeten Mischtemperaturen im Wesentlichen löslich sind.

[0019] Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen polymeren vinylhaltigen Makromerprodukts hängt prinzipiell von dem Molverhältnis von Aluminium in dem Alkylalumoxanaktivator zu Übergangsmetall ab. Das Niveau ist vorzugsweise ≥ 20 und ≤ 175 , insbesondere ≥ 20 und ≤ 140 und am meisten bevorzugt ≥ 20 und ≤ 100 . Die Temperatur, der Druck und die Zeit der Reaktion hängt von dem gewählten Verfahren ab, sie liegen allgemein jedoch innerhalb der Bereiche für das gewählte Verfahren. Die Temperaturen können im Bereich von 20°C bis 200°C, vorzugsweise 30°C bis 150°C, insbesondere 50°C bis 140°C und am meisten bevorzugt 55°C bis 135°C liegen. Die Drücke der Reaktion können allgemein von atmosphärischem Druck bis 305×10^3 kPa, vorzugsweise bis 182×10^3 kPa variieren. Bei typischen Lösungsreaktionen liegen die Temperaturen im Bereich von Umgebungsbedingungen bis 250°C mit Drücken von Umgebungswerten bis 3450 kPa. Die Reaktionen können chargenweise durchgeführt werden. Die Bedingungen für Reaktionen vom Aufschlammungstyp sind den Lösungsbedingungen ähnlich, außer dass die Reaktionstemperaturen auf die Schmelztemperatur des Polymers begrenzt sind. In einigen Reaktionskonfigurationen kann ein überkritisches Fluidmedium mit Temperaturen bis 250°C und Drücken bis zu 345×10^3 kPa verwendet werden. Unter Hochtemperaturreaktionsbedingungen werden in der Regel Makromerprodukte mit niedrigeren Molekulargewichtsprodukten hergestellt.

[0020] Chargenreaktionszeiten können von einer Minute bis 10 Stunden variieren, insbesondere 5 Minuten bis 6 Stunden und typischerweise 45 Minuten bis 90 Minuten. Die Reaktionen können auch kontinuierlich durchgeführt werden. In kontinuierlichen Verfahren können die durchschnittlichen Verweilzeiten von einer Minute bis 10 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 6 Stunden und typischerweise 45 Minuten bis 90 Minuten variieren.

[0021] Die in dem Verfahren zur Herstellung der Vinylmakromer enthaltenden Reaktionsprodukte geeigneten Übergangsmetallkatalysatoren schließen ein oder mehrere Übergangsmetallkatalysatorvorläuferverbindung(en) ein, die sowohl 1) stabilisierende Hilfsliganden als auch 2) zusätzliche Liganden aufweisen, die mit Alumoxanaktivatoren reagieren, so dass ein aktiver Übergangsmetallkatalysatorkomplex produziert wird. Zu bevorzugten Verbindungen gehören Metallocenverbindungen, die mindestens einen substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienyl("Cp")-Ring als Hilfsliganden des Übergangsmetalls enthalten. Substituiert bedeutet hier, dass ein oder mehrere der Wasserstoffatome, die an die Ringkohlenstoffatome von einem oder beiden Cp-Ringen gebunden sind, durch einen oder mehrere einwertige Reste ersetzt wird bzw. werden, die zu sigma-Bindung an den Ringkohlenstoff imstande sind. Zu Beispielen gehören C₁- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffreste und ihre Gegenstücke, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch ein anderes Gruppe 14-Atom ersetzt wird bzw. werden, z. B. Si oder Ge. Der Begriff "substituiert" schließt sowohl 1) Brücken- oder Linkerreste, die an zwei unterschiedliche Cp-Liganden oder an einen Cp-Ligand und einen anderen Übergangsmetallliganden, wie einen Heteroatomliganden der Gruppe 15 oder 16, gebunden sind, als auch 2) kondensierte Ringkonfigurationen ein, bei denen zwei Cp-Ringatome durch Substituenten kovalent verlinkt sind, wie bei Indenyl- und Fluorenylliganden, die selbst weiter substituiert und/oder verbrückt sein können. Zu Beispielen gehören jene Monocyclopentadienyl- und Biscyclopentadienylverbindungen der Gruppen 4 bis 6, die Fachleuten als

geeignet für die Olefinpolymerisation bekannt sind. Hinsichtlich Biscyclopentadienylverbindungen siehe z. B. US 5,324,800, US 5,324,801, US 5,441,920 und US 5,502,124. Hinsichtlich beispielhafter Monocyclopentadienylmetallocenverbindungen siehe z. B. US 5,055,038, US 5,264,505 und die gleichzeitig anhängige US-Anmeldung mit den Aktenzeichen 08/545,973, eingereicht am 20. Oktober 1995, und 08/487,255, eingereicht am 7. Juni 1995 und veröffentlicht als WO 96/00244.

[0022] In die Definition von Metallocen sind für erfindungsgemäße Zwecke auch jene Cyclopentadienylanaloge eingeschlossen, in denen ein oder mehrere Ringkohlenstoffatome durch ein Heteroatom der Gruppe 14 oder 15 ersetzt sind, oder kondensierte Ringsysteme, wie Indenyl und Fluorenyl, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome in irgendeinem der kondensierten Ringe derart ersetzt worden sind. Die Aufzählung geeigneter Metallocene schließt im Wesentlichen alle beliebigen ein, die in der Patentliteratur zugänglich sind, wie die oben aufgeführten, und in der wissenschaftlichen Literatur zugänglich sind, die die Olefinpolymerisation betrifft, einschließlich spezifisch jene, die amorphe und semikristalline und kristalline Homopolymere und Copolymere von mehr als einem Monomer betrifft. Insbesondere jene Dokumente, die Polyethylenpolymere und -copolymere, wie isotaktische und syndiotaktische Polypropylenpolymere und -copolymere betrifft, enthalten geeignete Beschreibungen.

[0023] Alle der anderen Übergangsmetall-Olefinpolymerisationskatalysatorvorläuferverbindungen, insbesondere jene der Metalle der Gruppe 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10, die in der Technik als mit Alumoxan aktivierbar bekannt sind, sind auch geeignet, siehe beispielsweise WO 96/23010, US 5,504,049, US 5,318,935 und die gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldungen 08/473,693, eingereicht am 7. Juni 1995, und 60/019626, eingereicht am 17. Juni 1996.

[0024] Zu erfindungsgemäß geeigneten Reaktorkonfigurationen gehören kontinuierliche, Chargen- und Halbchargenreaktoren. Zur Olefinpolymerisation unter Verwendung dieser Katalysatoren sind Lösungsphasen-, Aufschlammungsphasen- und überkritische Phasenbedingungen brauchbar. Es sind auch ausdrücklich Kombinationen der obigen Reaktortypen in mehreren Reihenreaktoren und/oder mehreren Reaktionsbedingungen und/oder mehreren Katalysatorkonfigurationen vorgesehen.

[0025] Bevorzugte Lösungsmittel für Lösungsphasenreaktionen werden auf Basis von Polymerlöslichkeits-, Flüchtigkeits- und Sicherheits-/Gesundheitsüberlegungen ausgewählt. Bevorzugt sind unpolare Alkane oder Aromaten. Für überkritische Fluidreaktionen ist das Reaktionsmedium allgemein aus Polymer, Monomer und Comonomer mit gegebenenfalls geeigneten überkritischen Colösungsmitteln zusammengesetzt. Das Verdünnungsmittel kann für Aufschlammungsreaktionen eine inerte Flüssigkeit oder flüssiges Massencomonomer sein. Lösungsmittel, Colösungsmittel und Comonomere werden in der Regel durch Behandlung mit Absorbensmaterial einschließlich Aluminiumoxiden und Molekularsieben gereinigt. Verunreinigungen können auch durch die Zugabe geeigneter Abfangmittel deaktiviert werden, die in der Technik wohl bekannt sind, einschließlich Metallalkylen und Alumoxanen, jedoch nicht auf diese begrenzt.

Industrielle Anwendbarkeit

[0026] Verzweigte Polymere, bei denen mindestens einige der Zweige von dem erfindungsgemäßen Vinylmakromer enthaltenden Produkt abgeleitet sind, sind besonders brauchbar, beispielsweise zur verbesserten Verarbeitung von Ethylencopolymeren mit von Makromer abgeleiteten Verzweigungen. Der Vinylmakromereinbau für die Herstellung von verzweigtem Polymer kann bewirkt werden, indem das erfindungsgemäße Polymerprodukt in einer Einschubpolymerisationsumgebung mit einer Katalysatorverbindung addiert wird, die zum Einbau von raumerfüllendem Monomer in der Lage ist. Hierzu gehören die verbrückten Mono- und Biscyclopentadienyl-Metallocen-Katalysatorverbindungen, die für die Einschubpolymerisation von solchen raumerfüllenden Comonomeren wie 1-Octadecen, 3-Methyl-1-penten und cyclischen Olefinen, wie Norbornen, geeignet sind. Siehe beispielsweise US 5,324,801, US 5,444,145, US 5,475,075 und US 5,635,573 und die internationale Anmeldung WO 96/000244. Zu anderen geeigneten Katalysatorsystemen gehören Amido- und Iimidoderivate der Metalle der Gruppe 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10, die in den oben genannten Dokumenten für die erfindungsgemäßen Vinylmakromer enthaltenden polymeren Produkte beschrieben sind. WO 94/07930, die im Hintergrund angesprochen wurde, beschreibt die Vorteile des Makromereinbaus und Mittel, um den Einbau zu bewerkstelligen.

[0027] Sowohl für die Vinylmakromerproduktherstellung als auch die Herstellung von verzweigtem Copolymer ist bekannt, dass viele Verfahren und Permutationen der Zugabereihenfolge von Makromer und Monomerspezies in den Reaktor möglich sind, wobei einige vorteilhafter als andere sind. Es ist beispielsweise in der Technik allgemein bekannt, dass Voraktivierung des Metallocens mit Alumoxan vor Zugabe in einen kontinuierlichen

Reaktor mit Lösungsphase höhere Aktivitäten ergibt als kontinuierliche Zugabe von Metallocen und Aktivator in zwei separaten Strömen. Es kann zudem vorteilhaft sein, die Vorkontaktierungszeit zu kontrollieren, um die Katalysatorwirksamkeit zu maximieren, z. B. um übermäßige Alterung der aktivierten Katalysatorzusammensetzung zu vermeiden.

[0028] Bevorzugte erfindungsgemäße verzweigte Polymere sind Copolymere von Ethylen mit zwei oder mehr Comonomeren. Die am leichtesten erhältlichen Comonomere sind insbesondere Propylen, 1-Buten, Isobutylen, 1-Hexen und 1-Octen. Zu anderen geeigneten Comonomeren gehören innenständige Olefine, cyclische Olefine, substituierte Olefine, mehrfach substituierte Olefine und aromatische Olefine. Comonomere werden basierend auf den erwünschten Eigenschaften des Polymerprodukts ausgewählt, und das verwendete Metallocen wird hinsichtlich seiner Fähigkeit ausgewählt, die gewünschte Menge der Olefine einzubauen. Siehe US 5,635,573, die verschiedene Metallocene beschreibt, die für Ethylen-Norbornen-Copolymere geeignet sind, und die gleichzeitig anhängige US-Patentanmeldung Nr. 08/651,030, eingereicht am 21. Mai 96, die Monocyclopentadienylmetallocene beschreibt, die für Ethylen-Isobutylen-Copolymere geeignet sind.

[0029] Für ein verbessertes Reißverhalten der Polyethylenfolie kann ein längeres Olefincomonomer, wie 1-Octen, gegenüber einem kürzeren Olefin, wie Buten, bevorzugt sein. Für verbesserte Elastizität oder Barriereeigenschaften der Polyethylenfolie ist möglicherweise ein cyclisches Comonomer wie Norbornen gegenüber einem Olefin bevorzugt. Die Comonomerkonzentrationen in dem Reaktor werden so gewählt, dass sie das gewünschte Comonomerniveau in dem Polymer ergeben, am meisten bevorzugt 0 bis 50 Mol. %.

[0030] Es ist zudem möglich, zwei oder mehr polymere Makromerketten mit den gleichen oder anderen Comonomeren und/oder den gleichen oder unterschiedlichen Molekulargewichten umzusetzen, um neue Polymerzusammensetzungen mit erwünschten Eigenschaften zu erhalten. Wir haben gefunden, dass statistische Mischungen oder formulierte Mischungen der Zweig/Block-Moleküle, die aus dem Verbinden dieser Makromerketten abgeleitet werden, kommerziell brauchbare Eigenschaften zeigen. Es ist gegebenenfalls möglich, Diene zu verwenden, um den Einbau von ungesättigten Ketten in andere ungesättigte Ketten zu steuern.

[0031] Funktionalisierungsreaktionen für Vinylgruppen enthaltende polymere Produkte mit niedrigem Molekulargewicht schließt jene auf Basis von thermischer oder freiradikalischer Addition oder Pfropfen von Vinylgruppe enthaltenden Verbindungen und ethylenisch ungesättigten Gruppen ein. Ein typisches, industriell brauchbares Beispiel ist nachfolgende Pfropfreaktionen mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Vinylsäuren oder Säureestern, z. B. Acrylsäure, Methylacrylat, usw. Die Addition dieser Gruppen ermöglicht zusätzliche Funktionalisierung durch Amidierung, Imidisierung, Veresterung und dergleichen. Siehe beispielsweise US 5,498,809 und die internationalen Veröffentlichungen WO 94/19436 und WO 94/13715. Sie sprechen jeweils Ethylen-1-Buten-Polymere mit endständigem Vinyliden und ihre Funktionalisierung zu effektiven Dispergiermitteln in Schmierölzusammensetzungen ein. Siehe auch EP-B1-0 513 211, wo ähnliche Copolymere in effektiven Paraffinkristallmodifizierungsmittelzusammensetzungen für Brennstoffzusammensetzungen beschrieben werden. Die so brauchbaren erfindungsgemäßen polymeren Produkte haben in der Regel ein M_n von etwa 1500 bis 10.000 M_n , vorzugsweise etwa 2000 bis 5000 M_n .

[0032] Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäßen polymeren Produkte mit hoher Vinylungesättigtheit zu verwenden, so dass sie nach der Herstellung rasch funktionalisiert oder copolymerisiert werden. Die hochreaktiven Vinylgruppen scheinen anfällig für Nebenproduktreaktionen mit zufällig vorhandenen Verunreinigungen und sogar Dimerisierungs- oder Additionsreaktionen mit anderen, ungesättigte Gruppe enthaltenden polymeren Ketten zu sein. Wenn man sie somit nach der Herstellung in einer gekühlten inerten Umgebung in verdünnten Konzentrationen hält und anschließend rasch verwendet, optimiert dies die Effektivität der Verwendung des erfindungsgemäßen Vinylmakromerprodukts. Ein kontinuierliches Verfahren, das Reihenreaktoren oder Parallelreaktoren verwendet, ist somit effektiv, wobei man das Vinylmakromerprodukt in einem Reaktor herstellt und kontinuierlich in den anderen Reaktor einbringt.

Beispiele

[0033] Allgemeines: Alle Polymerisationen wurden in einem 1 Liter Zipperclave-Reaktor durchgeführt, der mit einem Wassermantel zur Temperatursteuerung ausgestattet war. Die Flüssigkeiten wurden mit kalibrierten Sichtgläsern in den Reaktor eingemessen. Die hochreinen (> 99,5%) Hexan-, Toluol- und Butenzuführungen wurden gereinigt, indem man sie zuerst durch basisches Aluminiumoxid leitete, das bei hoher Temperatur in Stickstoff aktiviert wurde, gefolgt von 13 x Molekularsieb, das bei hoher Temperatur in Stickstoff aktiviert wurde. Ethylen von Polymerisationsqualität wurde direkt in einer stickstoffummantelten Leitung zugeführt und ohne weitere Reinigung verwendet. Klares 10% Methylalumoxan (MAO) in Toluol wurde von Albemarle Inc.

in Zylindern aus rostfreiem Stahl erhalten, in 1 Liter Glasbehälter aufgeteilt und bei Umgebungstemperatur in einer Labor-Glovebox gelagert. Ethylen wurde nach Bedarf zu dem Reaktor gegeben, um den gesamten Systemdruck auf den angegebenen Niveaus zu halten (Halbchargenbetrieb). Die Ethylendurchflussrate wurde mit einem Matheson Massendurchflussmeter (Modell Nummer 8272-0424) überwacht. Es wurde ein Flachpaddelrührer, der sich mit 750 UpM drehte, verwendet, um zu gewährleisten, dass das Reaktionsmedium gut gemischt wurde.

[0034] Reaktorvorbereitung: Der Reaktor wurde zuerst gereinigt, indem er in Toluol auf 150°C erwärmt wurde, um jegliche Polymerrückstände zu lösen, danach abgekühlt und ablaufen gelassen wurde. Als nächstes wurde der Reaktor mit einem Wassermantel auf 110°C erwärmt, und der Reaktor wurde für einen Zeitraum von etwa 30 Minuten mit strömendem Stickstoff gespült. Der Reaktor wurde vor der Reaktion ferner mit 10 Stickstoffdruck/Entlüftungs-Zyklen (auf 100 psi) und 2 Ethylen/Entlüftungs-Zyklen (auf 300 psi) gespült. Die Zyklen dienten drei Zwecken: (1) gründlich in alle toten Bereiche einzudringen, wie die Druckmessgeräte, um flüchtige Verunreinigungen auszuspülen, (2) Stickstoff in dem System durch Ethylen zu verdrängen und (3) den Reaktor einem Drucktest zu unterziehen.

[0035] Katalysatorherstellung: Alle Katalysatorzubereitungen wurden in einer inerten Atmosphäre mit < 1, 5 ppm H₂O-Gehalt hergestellt. Um geringe Katalysatormengen genau zu messen, oft weniger als ein Milligramm, wurden zur Katalysatorherstellung frisch hergestellte Katalysatorvorratslösung/Verdünnungsverfahren verwendet. Um die Löslichkeit der Metallocene zu maximieren, wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Überführungsrohre aus rostfreiem Stahl wurden mit MAO gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen, ablaufen gelassen und Aktivator und Katalysator mittels Pipette zugegeben, zuerst MAO.

[0036] Makromersynthese: Zuerst wurde das Katalysatorüberführungsrohr unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom an einem Reaktoranschluss befestigt, um Umgebungsluft auszuspülen. Als nächstes wurde der Reaktor wie beschrieben gespült und dem Drucktest unterzogen. Danach wurden 600 ml Lösungsmittel in den Reaktor eingebracht und auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Dann wurde Comonomer (soweit vorhanden) zugefügt, die Temperatur wurde ins Gleichgewicht kommen gelassen, und der Basissystemdruck wurde aufgezeichnet. Der gewünschte Ethylen-Partialdruck wurde zu dem Basissystemdruck addiert. Nachdem man das System mit Ethylen sättigen ließ (wie durch einen Ethylenfluss von Null gezeigt wird), wurde der Katalysator in einem Puls unter Verwendung von Hochdrucklösungsmittel injiziert. Das Voranschreiten der Reaktion wurde überwacht, indem die Ethylenaufnahme aus dem elektronischen Massendurchflussmeter abgelesen wurde. Als sich die gewünschte Makromeremenge angesammelt hatte, wurde der Ethylenfluss beendet und die Reaktion durch rasches Kühlen (etwa eine Minute) und Zugabe eines Methanolüberschusses abgebrochen, um das Polymerprodukt auszufällen. Die Polymer/Lösungsmittel-Mischung wurde in strömender Umgebungsluft getrocknet.

[0037] Produktcharakterisierung: Die Polymerproduktproben wurden mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Waters-Hochtemperatursystems 150°C analysiert, das mit einem DRI-Detektor, Showdex AT-806MS Säule ausgestattet und mit einer Systemtemperatur von 145°C betrieben wurde. Das verwendete Lösungsmittel war 1,2,4-Trichlorbenzol, aus dem Polymerprobenlösungen mit 0,1 mg/ml Konzentration zur Injektion hergestellt wurden. Die gesamte Lösungsmitteldurchflussrate betrug 1,0 ml/Minute, und die Injektionsgröße war 300 Mikroliter. Die GPC-Säulen wurden mit einer Reihe enger Polystyrole kalibriert (erhalten von Tosoh Corporation, Tokio, Japan, 1989). Zur Qualitätskontrolle wurde eine breite Standardkalibrierung auf Basis der Probe von linearem PE NBS-1475 verwendet. Der Standard wurde mit jedem 16-Ampullen-Karussell durchlaufen gelassen. Er wurde zwei Mal als erste Probe jeder Charge injiziert. Nach der Eluierung der Polymerproben wurden die resultierenden Chromatogramme mit dem Waters Expert Fuse-Programm analysiert, um die Molekulargewichtsverteilung und einen oder mehrere der Mittelwerte M_n , M_w und M_z zu berechnen. Die Quantifizierung der langkettigen Verzweigung erfolgte nach dem Verfahren von Randall, Rev. Macromo. Chem. Phys., C29, (2&3), Seiten 285–297. ¹H-NMR-Analysen wurden mit einem 500 MHz Varian Unity Modell durchgeführt, das unter Verwendung von d₂-Tetrachlorethan als Lösungsmittel bei 125°C arbeitete. ¹³C-NMR-Analysen wurden bei einer Frequenz von 100 MHz mit einem Varian Unity Plus Modell unter den gleichen Bedingungen durchgeführt.

Beispiel 1

[0038] Katalysatorherstellung Wie oben beschrieben wurde ein Katalysatorzugaberohr aus rostfreiem Stahl vorbereitet. Es wurde eine Aliquote von 0,25 ml 10% Methylalumoxan-(MAO)-Lösung in Toluol zugegeben, gefolgt von 0,5 ml einer Toluollösung, die 1 mg Cp₂ZrCl₂ Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorid pro Milliliter enthielt. Das versiegelte Rohr wurde aus der Glovebox entfernt und unter einem kontinuierlichen Stickstoff-

strom an einen Reaktoranschluss angeschlossen. Eine flexible Leitung aus rostfreiem Stahl von dem Reaktor-zuführungsverteiler wurde unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom an das andere Ende des Zugaberohrs angeschlossen.

[0039] Homopolymerisation Der Reaktor wurde unter Verwendung von zwei Ethylenfüll/Spül-Zyklen (auf 300 psig, 2170 kPa) gleichzeitig von Stickstoff gespült und dem Drucktest unterzogen. Der Reaktordruck wurde dann auf etwa 40 psig (377 kPa) erhöht, um während des Anfangsbetriebs positiven Reaktordruck aufrechtzuerhalten. Die Wassermanteltemperatur wurde auf 90°C eingestellt, und dem Reaktor wurden 600 ml Toluol zugegeben. Der Rührer wurde auf 750 UpM eingestellt. Es wurde weiteres Ethylen zugegeben, um einen positiven Reaktorüberdruck aufrechtzuerhalten, als Gasphasenethylen in die Lösung absorbiert wurde. Der Reaktortemperaturregler wurde auf 90°C eingestellt, und das System wurde den Gleichgewichtszustand erreichen gelassen. Der Ethylendruckregler wurde danach auf 100 psig (791 kPa) eingestellt, und dem System wurde Ethylen zugegeben, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde, wie durch eine Ethylenaufnahme von Null gemessen wird. Der Reaktor wurde isoliert und ein auf 300 psig (2170 kPa) unter Druck gesetzter Toluolpuls verwendet, um die Katalysatorlösung aus dem Zugaberohr in den Reaktor zu drücken. Der 100 psig (791 kPa) Ethylenzuführungsverteiler wurde sofort zu dem Reaktor geöffnet, um einen konstanten Reaktordruck aufrechtzuerhalten, wenn Ethylen durch die Reaktion verbraucht wurde. Nach 30 Minuten Umsetzung wurde die Reaktionslösung rasch abgekühlt und 200 ml Methanol zugefügt, um die Reaktion zu beenden und Polymer auszufällen. Das Produkt wurde in ein offenes 2 Liter Rohr entfernt und in Umgebungsluft getrocknet, was 38 Gramm Homopolyethylen ergab. Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen von Beispiel 1 findet sich in Tabelle 1.

Beispiele 2 bis 7

[0040] Katalysatorherstellung Die MAO-aktivierten Cp_2ZrCl_2 -Katalysatoren der Beispiele 2 bis 7 waren mit jenen von Beispiel 1 identisch, außer dass die Mengen der Katalysatorlösung (die 1 mg Cp_2ZrCl_2 pro Milliliter Toluol enthielt) und die verwendeten Mengen der 10% Lösung von MAO in Toluol verschieden waren. Diese Katalysatorformulierungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0041] Homopolymerisation Die in den Beispielen 2 bis 7 verwendeten Reaktionsbedingungen beinhalteten nur geringfügige Modifizierung der in Beispiel 1 verwendeten Bedingungen. Diese Variationen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 8

[0042] Katalysatorherstellung Katalysatoren wurden in analoger Weise zu Beispiel 1 hergestellt und unterschieden sich nur in den verwendeten Mengen an Cp_2ZrCl_2 und MAO-Aktivator. Diese Katalysatorzubereitungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0043] Copolymerisation Der Reaktor wurde wie in Beispiel 1 vorbereitet, außer dass vor der Zugabe der Flüssigkeiten Stickstoff zum Füllen des Reaktors verwendet wurde. Nach der Zugabe von Toluol wurden 50 ml Buten zugegeben und die Reaktortemperatur bei 90°C ins Gleichgewicht kommen gelassen. Es wurde ein Basisdruck von 25 psig (273 kPa) aufgezeichnet. Ethylen wurde zugefügt, um den gesamten Gleichgewichtssystemdruck auf 125 psig (963 kPa) zu bringen, oder anders gesagt, um einen Ethylen-Partialdruck von 100 psia (688 kPa) zu erzeugen. 10 Minuten nach der Katalysatorinjektion wurde die Reaktion durch Kühlen und Zugabe von Methanol beendet. Nach dem Trocknen wurden 64 Gramm Ethylen/Buten-Copolymer isoliert.

Beispiele 9 bis 10

[0044] Katalysatorherstellung Die in den Beispielen 9 bis 10 verwendeten Mengen an Cp_2ZrCl_2 -Katalysator und MAO-Aktivator sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zugaberohre und Katalysatorlösungen wurden unter Verwendung der Verfahren von Beispiel 1 hergestellt.

[0045] Copolymerisation Nach den Verfahren von Beispiel 8 wurden Stickstoff, Lösungsmittel und Buten zu dem Reaktor gegeben und auf 90°C erwärmt. Der Basisdruck wurde aufgezeichnet, und der Ethylendruckregler wurde so eingestellt, dass Ethylen so zugegeben wurde, dass der Gleichgewichtspartialdruck von Ethylen auf 100 psia (689 kPa) erhöht wurde. Nachdem man das System mit Ethylen gesättigt hatte (gemessen durch eine Ethylenaufnahme von Null), wurde der Katalysator injiziert. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Methanol beendet, nachdem die Zeiten von Tabelle 1 verstrichen waren.

Beispiel 11

[0046] Katalysatorherstellung Dem wie oben vorbereiteten Katalysatorzugaberohr aus rostfreiem Stahl wurde eine Aliquote von 2,5 Milliliter 10% MAO in Toluol zugegeben. Als nächstes wurden 2 ml einer Toluollösung, die pro Milliliter 0,5 mg $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ (Tetramethylcyclopentadienyl)dimethylsilyl(cyclododecamido) titandichlorid enthielt, zu dem Zugaberohr gegeben.

[0047] Homopolymerisation Die Polymerisation wurde unter Verwendung von im Wesentlichen den gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer dass die in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen verwendet wurden. Nach dem Trocknen wurden 17 Gramm Homopolymer erhalten.

Beispiele 12 bis 15

[0048] Katalysatorherstellung Katalysator und Aktivator wurden nach den Verfahren von Beispiel 11 hergestellt. Nur die Mengen an Katalysatorlösung und MAO-Aktivator waren verschieden (siehe Tabelle 1).

[0049] Homopolymerisation Die in den Beispielen 12 bis 15 verwendeten Verfahren waren mit jenen von Beispiel 11 identisch, die etwas anderen Bedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiele 16 bis 19

[0050] Katalysatorherstellung Katalysator und Aktivator wurden nach den Verfahren von Beispiel 11 hergestellt. Siehe Tabelle 1 hinsichtlich der verwendeten Mengen an Aktivator und Katalysator.

[0051] Copolymerisation In einen mit Stickstoff gefüllten Reaktor wurden Lösungsmittel und anschließend 1-Buten gegeben. Der Reaktor wurde auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt (siehe Tabelle 1), und der Druck wurde aufgezeichnet. Der Ethylenzuführungsregler wurde eingestellt, um Ethylen mit einem erforderlichen Druck zu liefern, um den in der Tabelle angegebenen absoluten Ethylen-Partialdruck zu halten. Die Ethylenzuführung wurde dann zu dem Reaktor geöffnet, bis das Gleichgewicht erreicht wurde, wie durch den Ethylenfluss von Null gezeigt wird. Der Reaktor wurde versiegelt und Katalysator mit Hochdrucklösungsmittel (in Abhängigkeit von dem für die Reaktion verwendeten Lösungsmittel Toluol oder Hexan) injiziert. Nach den angegebenen Reaktionszeiten wurde das Produkt rasch abgekühlt, mit Methanol gequench und in Umgebungsluft getrocknet.

Beispiele 20 bis 22

[0052] Katalysatorherstellung Toluollösungen, die pro Milliliter Lösung 1 mg $((CH_3)_2Si(C_9H_6)_2)HfCl_2$ Dimethylsilylbis(indenyl)hafniumdichlorid enthielten, wurden für die Katalysatorformulierung zu Lösungen von 10% MAO in Toluol gegeben. Die Mengen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0053] Copolymerisation Die Copolymerisationsreaktionen verwendeten Verfahren, die mit den in den Beispielen 16 bis 19 verwendeten identisch waren, mit Ausnahme von Beispiel 21c, bei dem dem Reaktor Wasserstoff zugefügt wurde. Wasserstoff wurde wie folgt zugeführt: In einen sauberen Reaktor, der Stickstoff enthielt, wurden Toluol und Buten gegeben. Der Reaktor wurde auf 90°C erwärmt und der (Basis)-Druck von 30 psig (308 kPa) aufgezeichnet. Wasserstoff wurde zugegeben, um den Systemdruck auf 130 psig (998 kPa) (100 psia Wasserstoff-Partialdruck (689 kPa)) zu erhöhen. Als nächstes wurde der Ethylenregler auf 230 psig (1687 kPa) eingestellt, um das System mit einem Partialdruck von 100 psia (689 kPa) Ethylen zu versehen. Danach wurde die Reaktion in einer zu Beispiel 20 analogen Weise durchgeführt.

Beispiele 23 und 24

[0054] Katalysatorherstellung Es wurden die in Beispielen 1 beziehungsweise 11 beschriebenen Toluollösungen von Cp_2ZrCl_2 und $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ verwendet. Zuerst wurde MAO (10% in Toluol) in das Katalysatorzugaberohr gegeben, gefolgt von $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ -Lösung und nachfolgend Cp_2ZrCl_2 -Lösung.

[0055] Homopolymerisation Es wurden im Wesentlichen die gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 verwendet. Nur die Bedingungen waren verschieden (Tabelle 1).

[0056] Polymeranalysen Das Molekulargewicht, der Comonomergehalt und die strukturellen Verteilungen der ungesättigten Gruppe der Reaktionsprodukte sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Es wurde gefunden, dass die Konzentrationen der ungesättigten Gruppe (Gesamtolefine pro 1000 Kohlenstoffatome) sowie die Vinylgruppen-selektivitäten sich mit abnehmenden Aluminium:Metall-Verhältnissen erhöhten, wenn alle anderen Faktoren gleich waren. Die Olefinkonzentrationen (Comonomer) können weiter erhöht werden, indem die Ethylenkonzentration in Lösung herabgesetzt wird (indem der Ethylen-Partialdruck herabgesetzt wird oder die Temperatur erhöht wird).

Tabelle 1

Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen

	Katalysator*	Katalysatormenge (mg)	Ethylen- druck (psi)	Reaktionstemperatur, °C	MAO** (ml)	Al/Metall-Verhältnis	Hexan (ml)	Toluol (ml)	1-Buten (ml)	Wasserstoffdruck (psi)	Zeit (Minuten)	Ausbeute (g)
1c	a	0,5	100	90	0,25	172	0	600			30	38
2	a	4	100	90	0,25	21,5	0	600			30	34
3	a	8	100	90	0,5	21,5	0	600			18	58
4	a	32	20	90	2	21,5	0	600			30	
5c	a	0,5	100	90	0,25	172	600	0			30	11
6	a	8	100	90	0,5	21,5	600	0			30	19
7	a	32	15	90	2	21,5	600	0			30	2
8c	a	0,5	100	90	0,25	172	0	600	50		10	64
9c	a	1	100	90	0,5	172	600	0	50		30	
10	a	32	100	90	2	21,5	600	0	50		10	31
11c	b	1	100	90	2,5	1375	0	600			30	17
12c	b	8	20	90	0,5	34,4	0	600			5	
13c	b	1	100	90	2,5	1375	600	0			30	12
14	b	32	17	90	2	34,4	600	0			30	
15c	b	10	30	90	6	1375	600	0			20	
16c	b	1	100	90	1,5	825	0	600	10		30	15
17c	b	1	100	90	15	825	0	600	50		30	22
18	b	16	100	90	1	34,4	0	600	10		30	
19c	b	1	100	60	2,5	1375	600	0	50		30	21
20c	c	1	100	90	0,5	316	0	600	50		30	6,5
21c	c	5	130	90	1,25	158	0	600	50	100	30	36
22c	c	1	100	90	0,5	316	600	0	50		30	5
23	a + b	32+ 1,5	60	90	3	31,4	600	0			60	47
24c	a + b	1 + 1	30	90	1	212	0	600			30	

* a - Cp_2ZrCl_2 b - $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NC}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$ c - $((\text{CH}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2)\text{HfCl}_2$

** MAO – 10 Gew.-% Methylalumoxan in Toluol

Tabelle 2

Zusammenfassung der Polymeranalysen

Bei- spiel Nr.	M _n	M _w	M _w / M _n	% Olefin als Vi- nyl	Vinyl pro 1000 C	Viny- len pro 1000C	Vinyli- den pro 1000C	Trisub- stituiert pro 1000C	Mol.% Buten	Gew. % Bu- ten	i C ₈ pro 1000 C
1c	47184	101961	2,161	51,5	0,17	0,08	0,03	0,05			
2	25154	55516	2,207	91,4	0,32	0,03	0	0			
3	25161	54085	2,197	94,6	0,35	0,02	0	0			
4	5657	14916	2,637	88,4	2,05	0,15	0,12	0			
5c	39544	102041	2,580	76,0	0,19	0,04	0,02	0			
6	12933	46941	3,630	89,5	0,77	0,09	0	0			
7	1744	4710	2,701	85,4	10,16	0,36	0,74	0,63			
8c	10222	35513	3,474	18,5	0,17	0,08	0,02	0,65	4,4	8,5	
9c	10315	33214	3,220	36,1	0,35	0,09	0,36	0,17	2	3,9	
10	6964	35992	5,168	64,3	2,96	0,06	0,07	1,51	3,9	7,5	
11c	110000	332087	3,019								
12c	22124	125359	5,666	89,6	0,43	0,03	0,02				
13e	99900	288000	2,883								
14	3655	13117	3,589	86,1	2,48	0,12	0,11	0,17			
15c	14087	37966	2,695	64,3	0,36	0,10	0,05	0,05			0,21
16c	57187	154710	2,356	63,2	0,12	0,02	0,05	0			
17c	62701	153163	2,443	14,3	0,03	0,07	0,01	0,1	35,9	52,8	
18	48611	173905	3,577	84,6	0,22	0	0	0,04	5,8	10,9	
19c	190105	402985	2,120	5,9	0,01	0,02	0	0,14	31,7	48,1	
20c	81835	211882	2,589	6,7	0,02	0,09	0,05	0,14	16,8	28,7	
21c	7014	23431	3,341	56,3	0,09	0,02	0,04	0,01	12,5	22,2	
22c	63906	148475	2,323	14,6	0,00	0,11	0,06	0,18	16,1	27,7	
23	4396	17467	3,973	90,0	2,71	0,12	0,18	0			
24c	27359	56997	2,083	59,3	0,32	0,16	0,03	0,03			

[0057] Die folgenden Beispiele illustrieren die Herstellung erfindungsgemäßer Makromere und die Copolymerisation derselben mit copolymerisierbaren Monomeren, um langkettige verzweigte Copolymere zu bilden.

Beispiel I (Vergleich)

[0058] Katalysatorherstellung Wie oben beschrieben wurde ein Katalysatorzubehör aus rostfreiem Stahl vorbereitet. Eine Aliquote von 1 Milliliter 10% Methylalumoxan-(MAO)-Lösung in Toluol wurde zugegeben, gefolgt von Lösung von 16 mg Cp₂ZrCl₂ in Toluol. Das versiegelte Rohr wurde aus der Glovebox entfernt und unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom an einen Reaktoranschluss angeschlossen. Eine flexible Leitung aus rostfreiem Stahl von dem Reaktorzuführungsverteiler wurde unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom an das andere Ende des Zubehörs angeschlossen.

[0059] Makromersynthese Der 1 Liter-Reaktor wurde unter Verwendung von zwei Ethylenfüll/Spül-Zyklen (auf 300 psig, 2170 kPa) simultan von Stickstoff gespült und dem Drucktest unterzogen. Der Reaktordruck wurde dann auf etwa 20 psig (239 kPa) erhöht, um während des Anfangsbetriebs positiven Reaktordruck aufrechtzuerhalten. Die Wassermanteltemperatur wurde auf 90°C eingestellt, und dem Reaktor wurden 600 ml Toluol zugegeben. Der Rührer wurde auf 750 UpM eingestellt. Es wurde weiteres Ethylen zugegeben, um einen positiven Reaktorüberdruck aufrechtzuerhalten, als Gasphasenethylen in die Lösung absorbiert wurde. Der Reaktortemperaturregler wurde auf 90°C eingestellt, und das System wurden den Gleichgewichtszustand erreichen gelassen. Der Ethylenregler wurde danach auf 20 psig (791 kPa) eingestellt, und dem System wurde Ethylen zugegeben, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde, wie durch eine Ethylenaufnahme von

Null gemessen wird. Der Reaktor wurde isoliert und ein auf 300 psig (2170 kPa) unter Druck gesetzter Toluolpuls verwendet, um die Katalysatorlösung aus dem Zugaberohr in den Reaktor zu drücken. Der 20 psig (239 kPa) Ethylenzuführungsverteiler wurde sofort zu dem Reaktor geöffnet, um einen konstanten Reaktordruck aufrechtzuerhalten, wenn Ethylen durch die Reaktion verbraucht wurde. Nach 8 Minuten der Reaktion wurde die Reaktionslösung rasch 30 Minuten auf 150°C erwärmt, um den Katalysator abzutöten, danach auf 90°C gekühlt. Eine kleine Makromerprobe wurde über einen Zugabeanschluss entfernt. Analyse durch ¹³C-NMR zeigte, dass in dem Makromer keine messbaren langkettigen Zweige vorhanden waren. Die durchschnittlichen Molekulargewichte (Zahlenmittel und Gewichtsmittel) des Makromers waren 9.268 beziehungsweise 23.587 Dalton mit 81,7% der Olefine als Vinyl.

Beispiel II (Vergleich)

[0060] Herstellung von verzweigtem Polymer 25 g einer 80,7% Lösung von Norbornen in Toluol wurden unmittelbar nach der Makromerprobennahme zu dem Inhalt des Reaktors von Beispiel I gegeben. An den Zugabeanschluss wurde ein Katalysatorzugaberohr angeschlossen, das 0,5 ml 10% Lösung von MAO in Toluol und 1 mg CpCp-ZrCl₂ enthält. Der Gesamtdruck in dem 90°C Reaktor wurde auf 100 psig (791 kPa) erhöht, indem der Ethylenzuführungsregler eingestellt und das System das Gleichgewicht erreichen gelassen wurde, wie durch einen Ethylenfluss von Null in den Reaktor gezeigt wird. Der Katalysator wurde mit einem Toluolpuls mit 300 psig (2170 kPa) injiziert. Nach 20 Minuten Reaktionszeit wurde das System rasch entlüftet und abgekühlt. Die Probe wurde mit einem Methanolüberschuss gequenchet und zur Trockne eingedampft. 42 Gramm Ethylen-Norbornen-Copolymerprodukt wurden isoliert, das verzweigte Polymere mit Homopolyethylenzweigen und Ethylen-Norbornen-Grundgerüst enthält. ¹³C-NMR-Analyse des Produkts zeigte, dass 0,085 langkettige Zweige pro 1000 Kohlenstoffatome vorhanden waren.

Beispiel III

[0061] Katalysatorherstellung Wie oben beschrieben wurde ein Katalysatorzugaberohr aus rostfreiem Stahl vorbereitet. Eine Aliquote von 2 Milliliter 10% Methylalumoxan-(MAO)-Lösung in Toluol wurde zugegeben, gefolgt von Lösung von 32 mg (C₅Me₄SiMe₂NC₁₂H₂₃)TiCl₂ in Toluol. Das versiegelte Rohr wurde aus der Glovebox entfernt und unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom an einen Reaktoranschluss angeschlossen. Eine flexible Leitung aus rostfreiem Stahl von dem Reaktorzuführungsverteiler wurde unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom an das andere Ende des Zugaberohrs angeschlossen.

[0062] Makromersynthese Der 2 Liter-Reaktor wurde unter Verwendung von zwei Ethylenfüll/Spül-Zyklen (auf 300 psig, 2170 kPa) simultan von Stickstoff gespült und dem Drucktest unterzogen. Der Reaktordruck wurde dann auf etwa 40 psig (377 kPa) erhöht, um während des Anfangsbetriebs positiven Reaktordruck aufrechtzuerhalten. Die Wassermanteltemperatur wurde auf 90°C eingestellt, und dem Reaktor wurden 1200 ml Toluol und 20 ml Buten zugegeben. Der Rührer wurde auf 750 UpM eingestellt. Es wurde weiteres Ethylen zugegeben, um einen positiven Reaktorüberdruck aufrechtzuerhalten, als Gasphasenethylen in die Lösung absorbiert wurde. Der Reaktortemperaturregler wurde auf 90°C eingestellt, und das System wurden den Gleichgewichtszustand erreichen gelassen. Der Ethylendruckregler wurde danach auf 40 psig (377 kPa) eingestellt, und dem System wurde Ethylen zugegeben, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde, wie durch eine Ethylenaufnahme von Null gemessen wird. Der Reaktor wurde isoliert und ein auf 30 psig (2170 kPa) unter Druck gesetzter Toluolpuls verwendet, um die Katalysatorlösung aus dem Zugaberohr in den Reaktor zu drücken. Der 40 psig (377 kPa) Ethylenzuführungsverteiler wurde sofort zu dem Reaktor geöffnet, um einen konstanten Reaktordruck aufrechtzuerhalten, wenn Ethylen durch die Reaktion verbraucht wurde. Nach 25 Minuten der Reaktion wurde die Reaktionslösung rasch 15 Minuten auf 147°C erwärmt, um den Katalysator abzutöten, danach auf 90°C gekühlt. Das System wurde kontinuierlich entlüftet und mit Stickstoff zur Trockne gespült, um so sowohl Lösungsmittel als auch die Ethylen- und Butenmonomere zu entfernen. Dann wurden 1200 ml Toluol zugegeben und das System bei 90°C ins Gleichgewicht kommen gelassen. Eine Probe des Ethylen-Buten-Makromers wurde über den Zugabeanschluss zur Analyse entfernt. Die durchschnittlichen Molekulargewichte (Zahlenmittel und Gewichtsmittel) waren 22.394 beziehungsweise 58.119. Der Comonomergehalt des Makromers, erhalten gemäß FTIR-Messungen, betrug 6,6 Mol. % Buten.

Beispiel IV

[0063] Herstellung von verzweigtem Polymer Der Inhalt des Reaktors von Beispiel III (bei 90°C) wurde auf 100 psig (791 kPa) erhöht, indem der Ethylenzuführungsregler eingestellt und das System das Gleichgewicht erreichen gelassen wurde, wie durch einen Ethylenfluss von Null in den Reaktor gezeigt wird. An den Zugabeanschluss wurde ein Katalysatorzugaberohr angeschlossen, das 2 ml 10% Lösung von MAO und 2 mg

(C₅Me₄SiMe₂NC₁₂H₂₃)TiCl₂ in Toluol enthielt. Der Katalysator wurde mit einem Toluolpuls mit 300 psig (2170 kPa) injiziert. Nach 10 Minuten Reaktionszeit wurde der Systemdruck auf 300 psig (2170 kPa) erhöht. Nach 23 Minuten Reaktionszeit wurde das System rasch entlüftet und abgekühlt. Die Probe wurde mit einem Methanolüberschuss gequenchet und zur Trockne eingedampft. 69,5 g Produkt wurden isoliert und mittels FTIR als Homopolyethylengrundgerüste mit 56 Gew.-% Zweigen des Ethylen-Buten-Makromers von Beispiel III analysiert.

[0064] Die Kettenverzweigung wurde gemessen, indem das verzweigte Material mit hohem Molekulargewicht von dem Makromer mit niedrigem Molekulargewicht unter Verwendung von GPC-Verfahren angetrennt und dann mittels FTIR die Menge des Butens sowohl in dem Makromer als auch dem verzweigten Polymer mit hohem Molekulargewicht quantifiziert wurde. Der durchschnittliche Butengehalt in dem verzweigten Material mit hohem Molekulargewicht betrug 3,7 Mol.%, im Unterschied zu derjenigen des Makromerprodukts mit 6,6 Mol.% Buten. Das Verzweigungsniveau wurde aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Gew.-% Zweige} = \frac{\% \text{ Buten in der Fraktion mit hohem Molekulargewicht}}{\% \text{ Buten in der Makromerfraktion}} \times 100\%$$

Tabelle 1

Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen

Ref. Nr.	Katalysator*	Katalysatormenge (mg)	Ethylen-Partialdruck (psi)	Reaktionstemperatur, °C	MAO** (ml)	Al/Metall-Verhältnis	Toluol (ml)	1-Buten (ml)	Norbornen (80,7 % in Toluol)	Zeit (Minuten)	Ausbeute (g)
I	a	16	20	90	1	34,4	600	-	-	8	-
II	b	1	100	90	0,5	275	600	-	25 g	20	42
III	c	32	40	90	2	34,4	1200	20	-	25	-
IV	c	2	100/300	90	2	550	1200	-	-	23	69,5

* a = Cp₂ZrCl₂; b = Cp((Me₅Cp)ZrCl₂); c = (C₅Me₄SiMe₂NC₁₂H₂₃)TiCl₂

** MAO = 10 Gew.-% Methylalumoxan in Toluol

Patentansprüche

1. Materialzusammensetzung, die Ethylenpolymerketten enthält, die Copolymere sind, bei denen das Comonomer C₃- bis C₁₂-α-Olefin ist, wobei die Ethylenpolymerketten ein M_n von 1500 bis 50.000, eine Molekulargewichtsverteilung gemäß Gelpermeationschromatographie (145°C) und Differentialbrechungsindex von 2 bis 4, ein Verhältnis von Vinylgruppen zu Gesamtolefingruppen gemäß der Formel

$$\frac{\text{Vinylgruppen}}{\text{Olefingruppen}} \geq [\text{Comonomermolprozentsatz} \div 0,1]^a \times 10^a \times b \quad (I)$$

haben, wobei a = -0,24 und b = 0,8, und wobei die Gesamtanzahl der Vinylgruppen pro 1000 Kohlenstoffatome größer als oder gleich 8000 ÷ M_n ist, wobei die Vinylgruppenmessung durch Gelpermeationschromatographie (145°C) und ¹H-NMR (125°C) vorgenommen wird und die Ethylenpolymerketten nach einem Verfahren erhältlich sind, bei dem man ein oder mehrere Olefinmonomere mit einer Katalysatorlösungszusammensetzung kontaktiert, die eine Übergangsmetallkatalysatorverbindung und ein Alumoxan enthält, wobei das Verhältnis von Aluminium zu Übergangsmetall 10:1 bis 100:1 beträgt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der a = -0,20.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der a = -0,18 und b = 0,83.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der a = -0,15 und b = 0,83.

5. Verzweigtes Polymer, das Zweige aufweist, die von Ethylenpolymerketten abgeleitet sind, die Copolymere sind, bei denen das Comonomer C₃- bis C₁₂-α-Olefin ist, wobei die Ethylenpolymerketten ein M_n von 1500 bis 75.000 und ein Verhältnis von Vinylgruppen zu Gesamtolefingruppen gemäß der Formel haben:

$$\frac{\text{Vinylgruppen}}{\text{Olefingruppen}} \geq [\text{Comonomer molprozent} \div 0,1]^a \times 10^a \times b \quad (I)$$

wobei $a = -0,24$ und $b = 0,8$, und die eine Gesamtanzahl an Vinylgruppen pro 1000 Kohlenstoffatome von größer oder gleich $8000 \div M_n$ aufweisen.

6. Verzweigtes Polymer nach Anspruch 5, bei dem $a = -0,20$.
7. Verzweigtes Polymer nach Anspruch 5, bei dem $a = -0,18$ und $b = 0,83$.
8. Verzweigtes Polymer nach Anspruch 5, bei dem $a = -0,15$ und $b = 0,83$.
9. Verzweigtes Polymer nach Anspruch 5, bei dem das M_n der Olefinpolymerketten kleiner als oder gleich 50.000 Dalton ist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1

