

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/011919 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 10/00**
- (74) **Anwalt: KADOR & PARTNER**; Corneliusstr. 15, 80469 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05932
- (81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2002 (29.05.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
- | | | |
|--------------|------------------------------|----|
| 101 26 829.7 | 1. Juni 2001 (01.06.2001) | DE |
| 101 36 684.1 | 27. Juli 2001 (27.07.2001) | DE |
| 101 36 687.6 | 27. Juli 2001 (27.07.2001) | DE |
| 101 36 683.3 | 27. Juli 2001 (27.07.2001) | DE |
| 102 00 740.3 | 11. Januar 2002 (11.01.2002) | DE |
- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BOREALIS TECHNOLOGY OY** [FI/FI]; P.O. Box 330, FIN-06101 Porvoo (FI).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): REICHERT, Karl-Heinz** [DE/DE]; Hofjägerallee 24, 13465 Berlin (DE). **WITTEBROCK, Annette** [DE/DE]; Bennigsenstr. 11b, 12159 Berlin (DE). **KALLIO, Kalle** [FI/FI]; Piispankatu 6 E 25, FIN-06100 Porvoo (FI).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/011919 A2

(54) **Title:** POLYMERISATION METHOD AND DEVICE FOR CARRYING OUT A POLYMERISATION METHOD

(54) **Bezeichnung:** POLYMERISATIONSVERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG EINES POLYMERISATIONSVERFAHRENS

(57) **Abstract:** A polymerisation method with improved productivity, using a co-ordination catalyst, whereby electromagnetic radiation is applied during the polymerisation. The activity of the co-ordination catalyst is greatly enhanced by the irradiation with light.

(57) **Zusammenfassung:** Polymerisationsverfahren mit erhöhter Produktivität unter Verwendung eines Koordinationskatalysators, wobei während der Polymerisation elektromagnetische Strahlung angewandt wird. Durch die Einstrahlung von Licht wird die Aktivität des Koordinationskatalysators stark gesteigert.

Polymerisationsverfahren und Vorrichtung zur Durchführung eines Polymerisationsverfahrens

Die Erfindung bezieht sich auf ein Polymerisationsverfahren, insbesondere auf ein Verfahren zur Erhöhung der Produktivität des Polymerisationsverfahrens, sowie die mit dem Verfahren hergestellten Polymere und auf Vorrichtungen zur Durchführung des Polymerisationsverfahrens.

Bei der Polymerisation unterscheidet man zwischen radikalischer Polymerisation und Koordinationspolymerisation unter Einsatz von Koordinationskatalysatoren. Die Koordinationskatalysatoren, z.B. Metallocen-Katalysatoren werden üblicherweise zusammen mit einem Cokatalysator, wie Alu-moxan, eingesetzt, da oftmals die katalytische Aktivität der Koordinationskatalysatoren unzureichend ist. Neue Koordinationskatalysatoren werden entwickelt, die höhere Aktivität aufweisen, wodurch der Zusatz von Cokatalysatoren vermieden oder zumindest verringert werden kann.

Ein weiterer Nachteil der Koordinationspolymerisation liegt darin, dass die Koordinationskatalysatoren sehr empfindlich bezüglich Verunreinigungen sind, was zu einer erheblichen Verringerung oder gar Inaktivierung der katalytischen Aktivität führen kann.

Es besteht daher ein Bedarf zur Verbesserung der katalytischen Aktivität von Koordinationskatalysatoren in der Koordinationspolymerisation.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Koordinationspolymerisationsverfahren zu schaffen, das sich durch besonders hohe Aktivität des Koordinationskatalysators und dadurch hohe Produktivität auszeichnet.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, dass bei der Koordinationspolymerisation elektromagnetische Strahlung zugeführt wird.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass bei einer Koordinationspolymerisation, also einer Polymerisation, die nicht nach einem Radikalprozeß abläuft, durch Einsatz von elektromagnetischer Strahlung eine Er-

höhung der Aktivität des Katalysators bzw. eine Erhöhung der Produktivität des Verfahrens erreicht werden kann. Weitere Vorteile liegen darin, dass die Menge an Cokatalysator, der zur Erhöhung der Katalysatoraktivität zugegeben wird, verringert werden kann, bzw. kein Cokatalysator zugesetzt werden muß. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass "schwache" Koordinationskatalysatoren eingesetzt werden können, die durch Strahlung zu einem brauchbaren Aktivitätslevel aktiviert werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Polymerisationsverfahren unter Verwendung eines Koordinationskatalysators, wobei während dem Koordinationspolymerisationsverfahren der Koordinationskatalysator und/oder das Monomer einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Erhöhung der Produktivität eines Koordinationskatalysators in einem Polymerisationsverfahren, wobei der Koordinationskatalysator und das Monomer während dem Polymerisationsverfahren einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Polymer, das durch ein Koordinationspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines Koordinationskatalysators hergestellt wird, wobei während der Polymerisationsreaktion der Koordinationskatalysator und das Monomer einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich eine Vorrichtung für ein Polymerisationsverfahren, die Einrichtungen zur Emittierung elektromagnetischer Strahlung umfaßt, wobei die Strahlung auf den Koordinationskatalysator und das Monomer gerichtet ist.

Die Koordinationspolymerisation ist eine Polymerisation, bei der durch Katalysatoren, wie Ziegler-Natta Katalysatoren oder Metallocen-Katalysatoren, die Polymerisation initiiert wird, wobei die neu eintretenden Monomere zwischen wachsenden Polymerketten und Übergangsmetall des Katalysatorkomplexes eingelagert werden. Bezüglich der Definition von Koordinationspolymerisation wird ausdrücklich bezug genommen auf Römpp, Lexikon der Chemie, 10. Auflage, Seite 2246 und George Odian, "Principles of Polymerisation", 2nd Edition, John Wiley & Sons, U.S.A.,

1981. Die ionische Polymerisation wird ebenfalls unter dem Begriff Koordinationspolymerisation subsumiert.

Die Polymerisationsreaktion der vorliegenden Erfindung erfolgt ohne die Bildung von freien Radikalen. Weiterhin ist es möglich, dass bei dem Polymerisationsverfahren Verunreinigungen anwesend sind, die gewöhnlich in den Rohmaterialien enthalten sein können.

Als Koordinationskatalysatoren werden alle Katalysatoren verstanden, die in einer Koordinationspolymerisation eingesetzt werden können, insbesondere Übergangsmetallverbindungen bzw. transition metal compounds, wie Ziegler-Natta Katalysatoren, Metallocene, sogenannte late transition metal Katalysatoren sowie Chromkatalysatoren, Nickelkatalysatoren, Vanadiumkatalysatoren und Phillipskatalysatoren.

Geeignete Ziegler-Natta Katalysatoren sind beispielsweise solche, die eine Verbindung eines Übergangselementes der Gruppen 4 bis 6 des Periodischen Systems der Elemente (IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989) als Prokatalysator und eine Verbindung eines Metalls der Gruppen 1 bis 3 des Periodischen Systems der Elemente als Cokatalysator enthalten. Vorzugsweise sind sie auf einem Träger, wie Siliziumdioxid, aufgebracht. Sie können noch andere Zusätze, wie beispielsweise Elektrendonatoren enthalten. Ziegler-Natta Katalysatoren sind beispielsweise in EP-A-0 261 130 beschrieben, auf dessen Offenbarung ausdrücklich bezug genommen wird. Weitere Beispiele von Ziegler-Natta Katalysatoren sind beschrieben in EP-A-0 688 794, FI-A-974622, FI-A-86866, FI-A-96615, FI-A-88047 und FI-A-88048.

Eine Untergruppe der Übergangsmetallverbindungen stellen die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel I dar:



worin M ein Übergangsmetall der Gruppe 3 bis 10 ist, beispielsweise 3 bis 7, wie etwa 4 bis 6, und jedes X unabhängig ein monovalenter anionischer Ligand ist, wie etwa ein σ -Ligand, jedes L unabhängig ein organischer Ligand ist, der an M koordiniert, R eine verbrückende Gruppe welche zwei

Liganden L verbindet, m ist 1, 2 oder 3, n ist 0 oder 1, q ist 1, 2 oder 3, und $m+q$ ist gleich der Valenz des Metalls.

Unter „ σ -Ligand“ versteht man eine Gruppe, die an einer oder mehreren Stellen *via* einer sigma-Bindung an das Metall gebunden ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind besagte Organo-übergangsmetallverbindungen I eine Gruppe von Verbindungen, die als Metallocene bekannt sind. Besagte Metallocene tragen mindestens einen organischen Liganden, im allgemeinen 1, 2 oder 3, beispielsweise 1 oder 2, welcher zum Metall η -gebunden ist, beispielsweise ein η^{2-6} -Ligand, wie etwa ein η^5 -Ligand. Vorzugsweise enthält das Metallocen ein Übergangsmetall aus den Gruppen 4 bis 6, und ist geeigneter Weise ein Titanocen, Zirkonocen oder Hafnocen, welches mindestens einen η^5 -Liganden enthält, welcher zum Beispiel ein optional substituiertes Cyclopentadienyl, ein optional substituiertes Indenyl, ein optional substituiertes Tetrahydroindenyl oder ein optional substituiertes Fluorenyl ist.

Die Metallocenverbindung kann die folgende Formel II haben:



jedes Cp ist unabhängig ein unsubstituierter oder substituierter und/oder kondensierter Homo- oder Heterocyclopentadienyl-Ligand, beispielsweise ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienyl-, substituierter oder unsubstituierter Indenyl- oder substituierter oder unsubstituierter Fluorenyl-Ligand; der optionale eine oder mehrere Substituent/Substituenten werden vorzugsweise aus Halogen, Kohlenwasserstoffrest (z.B. C1-C20-Alkyl, C2-C20-Alkenyl, C2-C20-Alkynyl, C3-C12-Cycloalkyl, C6-C20-Aryl oder C7-C20-Arylakyl), C3-C12-Cycloalkyl welches 1, 2, 3 oder 4 Heteroatom(e) im Ringbestandteil enthält, C6-C20-Heteroaryl, C1-C20-Haloalkyl, $-\text{SiR}''_3$, $-\text{OSiR}''_3$, $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''_2$ oder $-\text{NR}''_2$, wobei jeder R'' unabhängig ein Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, z.B. C1-C20-Alkyl, C2-C20-Alkenyl, C2-C20-Alkynyl, C3-C12-Cycloalkyl, C6-C20-Aryl; oder z.B. im Falle von $-\text{NR}''_2$, können die zwei Substituenten R'' einen Ring bilden, z.B. einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind; R ist eine Brücke von 1 bis 7 Atomen, z.B. eine Brücke von 1-4 C-Atomen und 0-4 Hetero-

atomen, worin das/die Heteroatom(e) beispielsweise Si-, Ge- und/oder O-Atome sein kann/können, wobei jedes der Brückenatome unabhängig Substituenten tragen kann, wie etwa C1-C20-Alkyl, tri(C1-C20alkyl)silyl-, tri(C1-C20alkyl)siloxy- oder C6-C20-Aryl-Substituenten; oder eine Brücke von 1-3, z.B. eines oder zwei, Heteroatom(e), wie etwa- Silizium, Germanium- und/oder Sauerstoffatom(e), z.B. $-\text{SiR}^1_2$, worin jeder R^1 unabhängig ein C1-C20-Alkyl-, C6-C20-Aryl- oder tri(C1-C20-alkyl)silyl-Rest, wie etwa Trimethylsilyl sein kann;

M ist ein Übergangsmetall der Gruppe 4 bis 6, wie etwa Gruppe 4, z.B. Ti, Zr oder Hf,

jedes X ist unabhängig ein sigma-Ligand, wie etwa H, Halogen, C1-C20-alkyl, C1-C20-alkoxy, C2-C20-alkenyl, C2-C20-alkinyl, C3-C12-cycloalkyl, C6-C20-aryl, C6-C20-aryloxy, C7-C20-arylalkyl, C7-C20-arylalkenyl, $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''_2$, $-\text{SiR}''_3$, $-\text{OSiR}''_3$, oder $-\text{NR}''_2$, wobei jeder R'' wie obiges X definiert ist, und vorzugsweise unabhängig Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, z.B. C1-C20-alkyl, C2-C20-alkenyl, C2-C20-alkinyl, C3-C12-cycloalkyl oder C6-C20-aryl; oder z.B. im Falle von $-\text{NR}''_2$ können die zwei Substituenten R'' einen Ring bilden, z.B. einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, zusammen mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind;

und jeder der oben genannten Ringe alleine oder als ein Teil eines Restes als Substituent für Cp, X, R'' oder R^1 kann weiterhin z.B. mit C1-C20-alkyl substituiert sein, welches Si- und/oder O-Atome enthält;

n ist 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1,

m ist 1, 2 oder 3, z.B. 1 oder 2,

q ist 1, 2 oder 3, z.B. 2 oder 3,

$m+q$ ist gleich der Valenz von M.

Besagte Metallocene II and ihre Darstellung sind aus dem im Stand der Technik bekannt.

Metallocene sind ausführlich in EP 0 260 130 beschrieben, auf deren Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird. Weitere Literatur, auf die bezüglich der Metallocene Bezug genommen wird, ist folgende: WO 97/28170, WO 98/46616, WO 98/49208, WO 99/12981, WO 99/19335, WO 98/56831, WO 00/34341, EP-A-0 423 101 und EP-A-0 537 130 sowie "Metallocenes", vol. 1, Togni and Halterman (Eds.), Wiley-VCH 1998, und V.C. Gibson et al., in Angew. Chem. Int. Ed., engl, vol. 38, 1999, Seiten 428 – 447, EP 576 970, EP 485 823, EP 785 821, EP 702 303.

Alternativ trägt in einer weiteren Untergruppe der Metallocenverbindungen das Metall eine Cp-Gruppe wie oben definiert und zusätzlich einen η^1 - oder η^2 -Liganden, worin besagte Liganden miteinander verbrückt sein können oder nicht. Diese Untergruppe schließt sogenannte „scorpionate Verbindungen“ (mit erzwungener Geometrie) in welcher das Metall durch einen η^5 -Liganden komplexiert ist, welcher mit einem η^1 - oder η^2 -Liganden verbrückt ist, vorzugsweise mit einem η^1 -Liganden (z.B. ein σ -gebundener), z.B. ein Metallkomplex einer Cp-Gruppe wie oben definiert, z.B. eine Cyclopentadienylgruppe, die via eines Brückengliedes eine acyclische oder cyclische Gruppe trägt, die mindestens ein Heteroatom enthält, z.B. $-\text{NR}''_2$ wie oben definiert. Solche Verbindungen sind beispielsweise in WO-A-9613529 beschrieben, auf dessen Inhalt hier Bezug genommen wird.

Eine weitere Untergruppe der Organoübergangsmetallverbindungen der Formel I, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, ist als „Nicht-Metallocene“ (Non-Metallocenes) bekannt, worin das Übergangsmetall (vorzugsweise ein Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 6, geeigneter Weise Ti, Zr oder Hf) einen anderen Koordinationsliganden als den η^5 -Liganden hat (d.h. einen anderen als einen Cyclopentadienyl-Liganden). Als Beispiele für solche Verbindungen, d.h. Übergangsmetallkomplexe mit Stickstoff-basierten, cyclischen oder acyclischen aliphatischen oder aromatischen Liganden, z.B. wie diejenigen, die in der früheren Anmeldung WO-A-9910353 oder im Übersichtsartikel von V.C. Gibson et al., Angew. Chem. Int. Ed., engl., Band 38, 1999, 428-447 oder mit Sauerstoff-basierenden Liganden, wie etwa Gruppe 4 Metallkomplexe, die bidentale cyclische oder acyclische aliphatische oder aromatische Alkoxid-Liganden tragen, z.B. optional substituierte, verbrückte Bisphenolische Li-

ganden (vgl. oben genannter Übersichtsartikel von Gibson et al.). Weitere spezifische Beispiele von nicht- η^5 -Liganden sind Amido, Amid-Diphosphan, Amidinat, Aminopyridin, Benzamidinat, Triazacyclononan, Allyl, Kohlenwasserstoff, beta-Diketimat und Alkoxid.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Chromkatalysatoren, wie Chromoxid auf Siliziumdioxid, Chromocene und insbesondere die Katalysatoren, die in EP-A-0 480 276, EP-A-0 533 156, EP-A-0 533 160, EP-A-0 100 879 und US 4,011,382 beschrieben sind, auf deren Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird; sowie Nickelkatalysatoren, insbesondere jene, die in WO99/62968, WO98/47933, WO98/40420, WO98/47933, WO00/06620 und WO96/23010 beschrieben sind, auf deren Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird, und Vanadiumkatalysatoren.

Ferner eignen sich Phillips-Katalysatoren sehr gut.

Es kommt auch in Betracht, verschiedene Koordinationskatalysatoren zusammen zu verwenden, sogenannte dual- oder multikatalytische Systeme. Diese können aus einer Kombination verschiedener der vorgenannten Katalysatoren bestehen, z.B. einer Kombination aus zwei oder mehr Metallocenen, einem Metallocen und einem Non-Metallocen, einem Ziegler-Natta Katalysator und einem Metallocen oder einem Ziegler-Natta Katalysator und einem Non-Metallocen.

Vorzugsweise umfassen die Koordinationskatalysatoren einen oder mehrere Cokatalysatoren, z.B. eine organische Aluminiumverbindung, wie Trialkylaluminium und/oder Alumoxanverbindungen. Bor-Coaktivatoren sind auch besonders geeignet.

Es können sowohl homogene als auch heterogene Katalysatorsysteme verwendet werden. Bei einem heterogenen Katalysatorsystem ist die Koordinationskatalysatorkomponente, gegebenenfalls zusammen mit dem Cokatalysator, vorzugsweise auf einem inerten Träger aufgebracht, wie beispielsweise Siliciumdioxid. Üblicherweise ist der poröse, teilchenförmige Träger mit dem Katalysatorsystem imprägniert. Diesbezüglich wird auf EP 678103 und PCT/GB01/01280 hingewiesen.

Die eingesetzten Koordinationskatalysatoren zersetzen sich durch die Aktivierung mit elektromagnetischer Strahlung nicht.

Als Monomere kommen für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere Olefine in Betracht. Jedes Olefin, das mit Koordinationspolymerisation polymerisiert werden kann, ist geeignet.

Bevorzugte Olefine sind Ethylen und Propylen sowie Mischungen von Ethylen und Propylen mit einem oder mehreren α -Olefinen. Geeignete Comonomer sind C_{2-12} Olefine, vorzugsweise C_{4-10} Olefine, wie 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, sowie Diene wie Butadien, 1,7-Octadien und 1,4-Hexadien oder cyclische Olefine wie Norbornen, sowie Mischungen derselben. Die Menge an Comonomer liegt im allgemeinen bei 0,01 bis 50 Gew.%, vorzugsweise bei 0,1 bis 10 Gew.% und insbesondere bei 0,3 bis 3 Gew.%.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur Polymerisation von langkettigen α -Olefinen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen, die entweder allein oder in Kombination, auch mit kurzkettigen α -Olefinen, polymerisiert werden können. Geeignete Beispiele sind: 1-Butene, 1-Penten, 1-Hexene, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptodecen, 1-Octodecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, etc. bis Tetradecen. Bevorzugt sind α -Olefine mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen. Weitere geeignete Monomere sind Isomere von α -Olefinen mit verzweigten Alkylgruppen, wie 4-Methyl-1-penten.

Weitere geeignete Monomere sind Vinylmonomere wie Alkyl- und Arylvinylmonomere, z.B. Styrol, Vinylether, Vinylester, Acrylsäure und deren Ester, Methacrylsäure und deren Ester, Acrylamide, Acrylnitrile, Vinylamine, und dergleichen.

Die Koordinationspolymerisation gemäß der Erfindung kann in einem oder mehreren Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden. Konventionelle Polymerisationstechniken sind anwendbar, wie die Gasphasenpolymerisation, Lösungspolymerisation, Slurry-Polymerisation, Bulk-Polymerisation, Emulsionspolymerisation und Fällungspolymerisation. Verschiedene Polymerisationsverfahren können kombiniert werden. Besonders geeig-

net ist die Kombination einer Slurry-Polymerisation gefolgt von einer Gasphasenpolymerisation.

Die Polymerisationsverfahren können kontinuierlich oder batchweise durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch besonders für die Prepolymerisation, d.h. eine Vorpolymerisation, auf die die eigentliche Polymerisation folgt.

Auch geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Oligomerisation. Das heißt, die Oligomerisation wird hier unter dem Begriff "Polymerisation" subsumiert.

Das Polymerisationsverfahren wird bei Anwesenheit elektromagnetischer Strahlung durchgeführt. Bei der elektromagnetischen Strahlung handelt es sich um eine zusätzliche Strahlung zur natürlichen Strahlung oder zur künstlichen Raumbeleuchtung.

Die Erhöhung der Aktivität des Katalysatorsystems bzw. die Erhöhung der Produktivität des Polymerisationsverfahrens ist abhängig von der Intensität der Strahlung. Je höher die Intensität, desto höher die Aktivität.

Die Bestrahlung kann kontinuierlich erfolgen, aber auch in Intervallen oder pulsierend oder nur für einen kurzen Zeitraum am Beginn der Polymerisation.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können Strahlungen verschiedener Wellenlängen eingesetzt werden. Die Wellenlänge kann in jedem Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums liegen, das von der Gammastrahlung bis Radiowellen reicht. Geeignet sind insbesondere Wellen im Bereich zwischen Röntgenstrahlen und Mikrowellen, wobei der Bereich zwischen UV und Infrarot bevorzugt wird und sich insbesondere kurzwelliges sichtbares Licht als auch UV Licht besonders eignen.

In Wellenlängen ausgedrückt kann die Strahlung im Bereich zwischen 10^{-12} und 10^4 m liegen. Bevorzugt wird jedoch eine Strahlung zwischen 10^{-8} und 10^{-2} m, insbesondere 10^{-8} und 10^{-6} m und besonders eine Strahlung im Be-

reich zwischen 100 und 800 nm. Die Strahlung kann eine einheitliche Wellenlänge haben oder aus einer Strahlung mit verschiedenen Wellenlängen bestehen.

So hat sich in den beigefügten Beispielen gezeigt, dass sich für die dort verwendeten Katalysatoren blaues Licht besonders günstig auf eine effektive Polymerisation auswirkt, d.h. für den besagten Beispiel ein Wellenlängenbereich von 300 bis 480 nm.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge eingesetzt, die im Bereich des Absorptionsspektrums des Koordinationskatalysators liegt. Bevorzugt wird Strahlung einer Wellenlänge im Bereich des Maximums des Absorptionsspektrums des Koordinationskatalysators.

Für die Anordnung der Strahlungsquelle im Polymerisationssystem bestehen im Prinzip zwei Möglichkeiten. Entweder, und diese wird bevorzugt, wird die Strahlenquelle im Inneren des Polymerisationsreaktors, gegebenenfalls auch in der Zuleitung zum Reaktor, angeordnet. Alternativ kann die Strahlungsquelle außerhalb des Reaktors angeordnet werden. Dieser ist dann mit einem Fenster versehen, das für die jeweilige Strahlung durchlässig ist. Bevorzugt besteht das Fenster dabei aus Glas oder Quarz. Ein Fenster kann entfallen, wenn die Strahlung durch die Wand des Reaktors dringen kann.

Weiterhin ist es auch möglich, dass eine Vorrichtung zur Emittierung elektromagnetischer Strahlung außerhalb des Polymerisationsreaktors oder der Zufuhrleitung zum Polymerisationsreaktor angeordnet ist und die elektromagnetische Strahlung über einen optischen Leiter in den Reaktor gelangen kann.

Die Strahlenmenge ist abhängig von der Größe des Reaktorsystems.

Bei einem kombinierten Polymerisationsverfahren, wie einer Slurry-Polymerisation, die vorzugsweise in einem Loop-Reaktor ausgeführt wird, und einem darauffolgenden Gasphasenreaktor kann die Strahlung an einer oder mehreren Stellen des Loop-Systems einbracht werden. Auch der Gasphasenreaktor kann mit Strahlung beaufschlagt werden. Alternativ können

die Zufuhrleitungen zu den Reaktoren, gegebenenfalls zusätzlich zu den Reaktoren, bestrahlt werden.

Ein geeignetes Polymerisationssystem ist beispielsweise folgendes. Der erste Reaktor ist ein Slurry-Reaktor. Dieser arbeitet bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 110°C. Der Reaktordruck ist im Bereich von 0,1 bis 100 bar, vorzugsweise 5 bis 80 bar und insbesondere 50 bis 65 bar. Die Verweilzeit liegt bei 0,1 bis 5 Stunden, vorzugsweise 0,3 bis 5 Stunden und insbesondere 0,5 bis 2 Stunden. Als Verdünnungsmittel wird im allgemeinen ein aliphatischer Kohlenwasserstoff eingesetzt. Die Polymerisation kann unter superkritischen Bedingungen durchgeführt werden. Nachfolgend sind ein oder mehrere Gasphasenreaktoren geschaltet. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 60 bis 115°C, vorzugsweise 70 bis 110°C. Der Reaktordruck liegt bei 10 bis 25 bar und die Verweilzeit bei 1 bis 8 Stunden. Das eingesetzte Gas ist im allgemeinen ein nichtreaktives Gas wie Stickstoff.

Das beispielsweise beschriebene Reaktorsystem ist besonders für die Polymerisation von Ethylen und Propylen, bzw. die Copolymerisation von Ethylen und Propylen mit α -Olefinen geeignet.

Geeignete Einrichtungen zur Emittierung der elektromagnetischen Strahlung sind beispielsweise Fluoreszenzlampen, Incandeszentlampen und Halogenlampen. Die Strahlungsmenge im UV oder sichtbaren Bereich sollte wenigstens ein Watt pro 100 ml Reaktionsvolumen betragen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen, die bevorzugte Ausführungsformen zeigen, näher beschrieben.

Beispiel 1: Katalysatorherstellung

Der Katalysator wurde hergestellt durch Lösen von 11 mg n-Bu-Cp₂ZrCl₂ (Witco GmbH, Deutschland) mit MAO/Toluol enthaltend 1,15 ml 30 Gew.% MAO (30 Gew.% MAO in Toluol, von Albemarle) und 0,35 ml feuchtigkeits- und sauerstofffreiem Toluol. Die Metallocen/MAO/Toluollösung wurde auf einen Siliziumdioxidträger (SYLOPOL 55 SJ; Grace-Davison, calciniert bei 600°C mit einem Porenvolumen von 1,5 bis 1,7 ml/g, Oberfläche 350 m²/g) in solcher Weise aufgegeben, dass das Volumen der Komplexlösung das Porenvolumen des Siliziumdioxids (1,5 ml/g) nicht überstieg. Anschließend wurde getrocknet und die Trocknung abgeschlossen mittels Durchleiten von feuchtigkeit- und sauerstofffreiem Stickstoff durch den Katalysator bei Raumtemperatur.

Beispiel 2: Katalysatorherstellung

Der Katalysator wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, als Metallocenverbindung wurden jedoch 14 mg n-Bu-Cp₂ZrCl₂ (Witco GmbH, Deutschland) verwendet.

Beispiel 3: Katalysatorherstellung

Der Katalysator wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, jedoch wurden als Metallocenverbindung 17,5 mg rac-Ethylen-bis(2-butyldimethylsiloxyindenyl) Zirconium Dichlorid (gemäß WO 97 28170 hergestellt) verwendet.

Beispiel 4: Polymerisation mit vollem Licht

Die Polymerisation wurde in einem 20 ml Minireaktor durchgeführt, wobei 7,08 mg Katalysator, hergestellt nach Beispiel 1, in den Reaktor eingebracht wurden. Der Reaktor wurde geschlossen und an die Ethylenquelle angeschlossen. Der Ethylenpartialdruck wurde auf 5 bar eingestellt. Die Polymerisationstemperatur betrug 80°C und die Polymerisationszeit war 60

min. Der Ethylenverbrauch wurde durch den Druckabfall verfolgt, nämlich im Bereich zwischen 4980 und 5010 mbar. Der Reaktor, versehen mit einem Glasfenster, wurde mit einer kalten Lichtquelle FLEXILUX 600 longlife mit Phillips 14501 DDL, 20V/150W Halogenlampen bestrahlt. Die höchste Lichtintensität wurde verwendet. Nach 60 min Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Schließen der Ethylenzufuhr gestoppt und der Ethylenruck aufgehoben. Die Ausbeute des Polymers war 0,888488 g und die Aktivität des Katalysators betrug 125,5 gHDPE/g Katalysator pro Stunde.

Beispiel 5: Polymerisation ohne Licht

Die Polymerisation wurde wie im Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch kein Licht eingestrahlt wurde. Die Katalysatormenge war 6,95 mg. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute an Polymer 0,13806 g. Die Aktivität des Katalysators betrug 19,9 gHDPE/g Kat h.

Beispiel 6: Polymerisation mit halbem Licht

Die Polymerisation wurde wie im Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch nur die halbe Lichtintensität verwendet wurde. Die Menge an Katalysator betrug 6,96 mg. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute an Polymer 0,7831 g. Die Aktivität des Katalysators war 112,5 gHDPE/g Kat h.

Beispiel 7: Polymerisation mit Licht

Die Polymerisation wurde wie im Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch der Katalysator gemäß Beispiel 2 verwendet wurde. Die Menge an Katalysator betrug 7,32 mg. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute an Polymer 0,56008 g. Die Aktivität des Katalysators betrug 76,5 gHDPE/g Kat h.

Beispiel 8: Polymerisation ohne Licht

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 7 durchgeführt, jedoch wurde kein Licht verwendet. Die Katalysatormenge betrug 7,31 mg. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute an Polymer 0,10527 g. Die Aktivität des Katalysators betrug 14,4 gHDPE/g Kat h.

Beispiel 9: Polymerisation mit Licht

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, jedoch wurde der Katalysator von Beispiel 3 eingesetzt. Die Katalysatormenge betrug 6,85 mg. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute an Polymer 0,74192 g. Die Aktivität des Katalysators betrug 108.3 gHDPE/g Kat h.

Beispiel 10: Polymerisation ohne Licht

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 9 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch kein Licht verwendet wurde. Die Katalysatormenge betrug 7,24 mg. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute an Polymer 0,18847 g. Die Aktivität des Katalysators betrug 26.0 gHDPE/g Kat h.

Beispiel 11: Polymerisation mit blauem Licht

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch ein blauer Filter verwendet wurde, der bei Wellenlängen im Bereich von 300 bis 480 nm transmittiert. Die Katalysatormenge betrug 7,24 g. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute an Polymer 1,06657 g. Die Aktivität des Katalysators betrug 149,6 gHDPE/g Kat h.

Beispiel 12: Polymerisation mit grünem/gelbem Licht

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, jedoch mit einem Grün/Gelbfilter, der bei Wellenlängen über 400 nm transmittiert. Die Katalysatormenge betrug 7,1 mg. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute an Polymer 0,7225 g. Die Aktivität des Katalysators betrug 101,8 gHDPE/g Kat h.

Beispiel 13: Polymerisation mit rotem Licht

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, jedoch wurde ein Rotfilter verwendet, der bei Wellenlängen über 600 nm transmittiert. Die Katalysatormenge betrug 6,93 mg. Nach 60 min Polymerisation betrug die Ausbeute an Polymer 0,43305 g. Die Aktivität des Katalysators betrug 62,5 gHDPE/g Kat h.

Die Beispiele zeigen, dass die Aktivität des Katalysators bei Bestrahlung mit Licht dramatisch zunimmt und dass die Aktivität von der Intensität der Strahlung abhängt. Die Beispiele zeigen weiter, dass die Wellenlänge des Lichtes von Einfluß auf die Aktivitätserhöhung ist.

Beispiel 14: Polymerisation mit einem Ziegler-Natta-Katalysator

Alle Ausgangsmaterialien waren im Wesentlichen frei von Wasser und Luft und alle Materialzugaben zum Reaktor und bei den unterschiedlichen Schritten wurden unter inerten Bedingungen in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Wassergehalt im Propylen war niedriger als 5 ppm.

Die Polymerisation wurde in einem 5l-Reaktor durchgeführt, welcher erhitzt wurde, evakuiert und mit Stickstoff durchflutet, bevor er in Gebrauch genommen wurde. 213 µl TEA (Triethylaluminium, von Witco, ohne weitere Reinigung/Behandlung verwendet), 36µl Donor D (Dicyclopentyl-dimethylsilylan von Wacker, über Molekularsieb getrocknet) und 30 ml Pentan (über Molekularsieb getrocknet und mit Stickstoff begast) wurden gemischt, und für 5 Minuten zur Reaktion überlassen. Die Hälfte der Mi-

schung wurde zum Reaktor gegeben und die andere Hälfte wurde mit 14,2 mg hochaktivem und stereospezifischem Ziegler-Natta-Katalysator (ZN Katalysator) gemischt. Der ZN Katalysator wurde gemäß des Test-Beispiels 3 in EP 591224 (Borealis) hergestellt, und hatte einen Ti-Gehalt von 2,1 Gewichtsprozent. Nach ungefähr 10 Minuten wurde die ZN Katalysator/TEA/Donor D/Pentan-Mischung dem Reaktor zugeführt. Das molare Verhältnis Al/Ti betrug 250 und das molare Verhältnis Al/Do betrug 10. 100 mmol Wasserstoff und 1400 g Propylen wurden zum Reaktor gegeben. Die Lampe wurde eingeschaltet. Bei der Lampe handelte es sich um eine Halogenlampe, 50 Watt, 12 Volt. Die Temperatur wurde während 19 Minuten von Raumtemperatur auf 80°C erhöht. Nach 30 Minuten bei 80°C wurde die Reaktion gestoppt, indem nicht-reagiertes Propylen herausgelassen wurde.

Das Polymer wurde analysiert und die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt. Die Aktivität betrug 22,6 kg Propylen pro Gramm Katalysator.

Vergleichsbeispiel 15:

Dieses Beispiel wurde gemäß dem Beispiel 14 durchgeführt, wobei allerdings keine Lichtbehandlung während der Polymerisation durchgeführt wurde. Details und Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt. Die Aktivität betrug 19,9 kg Propylen pro Gramm Katalysator.

Das Beispiel dieses Patentes ergibt damit eine ungefähr 15 % höhere Aktivität als das Vergleichsbeispiel. Aus der Tabelle ist ebenso ersichtlich, dass die Lichtbehandlung auf die Polymereigenschaften keinen signifikanten Effekt zeigt.

		Beispiel 14	Vergleichsbeispiel 15
Katalysatorgehalt	mg	14,2	14,3
Ausbeute	g	321	285
Aktivität	kgPP/gkat30min	22,6	19,9
MFI	g/10min	2,2	2,6
Xylol-lösliche Anteile	Gew. -%	1,2	1,1
Isotaktizität (FTIR)	%	98,2	98,3
Schmelzpunkt	°C	166,9	166,4
Kristallisationspunkt	°C	118,8	119,4
Kristallinität	%	51	52

Beispiel 16: Vergleich der Polymerisation mit Licht einer Halogenlampe und mit Licht einer Quecksilberlampe

Die Polymerisation wurde in einem 20 ml Minireaktor durchgeführt, wobei Katalysator, hergestellt nach Beispiel 1 in den in Tabelle 2 angegebenen Mengen, in den Reaktor eingebracht wurden. Der Reaktor wurde geschlossen und an die Ethylenquelle angeschlossen. Der Ethylenpartialdruck wurde auf 4,5 bar eingestellt. Die Polymerisationstemperatur betrug 80°C und die Polymerisationszeit war 60 min. Der Ethylenverbrauch wurde durch den Druckabfall verfolgt, nämlich im Bereich zwischen 4980 und 5010 mbar. Der Reaktor, versehen mit einem Glasfenster, wurde mit einer kalten Lichtquelle FLEXILUX 600 longlife mit Phillips 14501 DDL, 20V/150W Halogenlampen bestrahlt. Die höchste Lichtintensität wurde verwendet. Nach 60 min Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Schließen der Ethylenzufuhr gestoppt und der Ethylenruck aufgehoben.

Die Halogenlampe hatte ein sehr breites Spektrum des emittierten sichtbaren Lichtes mit Wellenlängen von 350 bis 750 nm. Es wurden drei Lichtfilter verwendet, die Licht von drei verschiedenen Wellenlängen transmittie-

ren. Der blaue Filter transmittierte Wellenlängen zwischen 300 und 480 nm, der Grün/Gelbfilter transmittierte Wellenlängen oberhalb von 400 nm und der Rotfilter transmittierte Wellenlängen oberhalb 600 nm. Das gefilterte Licht weist nur einen Bruchteil der Gesamtintensität der Lichtquelle auf. Dies muß beim Vergleich der Ergebnisse berücksichtigt werden.

In der nachstehenden Tabelle 2 ist der Einfluß der Längenwelle des Lichtes auf die Polymerisationsaktivität wiedergegeben.

Tabelle 2: Wirkung des Lichtes auf die Polymerisationsaktivität mit einer Halogenlampe:

Katalysator (mg)	7.01	7.13	7,1	7,16
Reaktionszeit (min)	60	60	60	60
HDPE Ausbeute (g)	0,88169	1,06657	0,7225	0,5897
Spezifische Ausbeute (g HDPE/g*Kat)	125,776	149,6	101,8	82,4
Aktivität (kg HDPE/(mol Metall x h))	6340	7580	5120	4180
Wellenlänge	350 - 750 nm (Halogenlampe)	300-480 nm (Blaufilter)	> 400 nm (Grünfilter)	> 600 nm (Rotfilter)

Die Aktivität des Katalysators war am höchsten, wenn der Filter Licht einer Wellenlänge von 300 bis 450 nm transmittierte. Die Aktivität fiel ab, wenn die Bestrahlung mit höherer Wellenlänge durchgeführt wurde.

Wurde das Absorptionsspektrum des Katalysators n-Bu-Cp₂ZrCl₂/MAO; Al/Zr = 200 mol/mol mit dem transmittierten Licht verglichen, zeigte sich eine deutliche Überlappung des absorbierten Lichtes und des transmittierten Lichtes. Es zeigt sich, daß die höchste Aktivität bei einer Strahlungsfrequenz erreicht wird, die jener der Absorption des aktiven Metallocen/MAO-Komplexes entspricht. Je mehr die Strahlenfrequenz vom Absorptionsspektrum des Katalysators entfernt ist, desto geringer ist der Aktivierungseffekt.

Figur 1 zeigt den Vergleich des Absorptionsspektrums des Metallocen-Komplexes (graue Fläche) im Vergleich mit den Emissionsbereichen der drei Filter.

Zusätzliche Polymerisationen wurden wie oben in diesem Beispiel 16 beschreiben durchgeführt, jedoch wurde anstelle einer Halogenlampe eine Quecksilberlampe verwendet, die im Bereich von 300 bis 550 nm emittierte. Im Vergleich zur Halogenlampe, die ein breites Emissionsspektrum besitzt, weist die Quecksilberlampe ein paar einzelne, sehr starke Emissionen auf. Das Ergebnis dieser Polymerisationen ist in Tabelle 3 aufgeführt:

Tabelle 3: Wirkung des Lichtes auf die Polymerisationsaktivität mit einer Quecksilberlampe:

Katalysator (mg)	7.07	7.03	7,18
Reaktionszeit (min)	60	60	60
HDPE Ausbeute (g)	0,98843	1,10507	0,6768
Spezifische Ausbeute (g HDPE/g*Kat)	139,8	157,2	94,3
Aktivität (kg HDPE/(mol Metall x h))	7050	7920	4750
Wellenlänge	300 - 550 nm (Quecksilberlampe)	300-480 nm (Blaufilter)	> 600 nm (Rotfilter)

Patentansprüche

1. Polymerisationsverfahren unter Verwendung eines Koordinationskatalysators, wobei während dem Koordinationspolymerisationsverfahren der Koordinationskatalysator und das Monomer einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt werden.
2. Verfahren zur Erhöhung der Produktivität eines Koordinationskatalysators in einem Polymerisationsverfahren, wobei der Koordinationskatalysator und das Monomer während dem Polymerisationsverfahren einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung eine Wellenlänge im Bereich zwischen infrarot und ultraviolett aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung eine Wellenlänge im Bereich zwischen 800 und 100 nm aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung eine Wellenlänge des Absorptionsbereichs des Koordinationskatalysators aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung eine Wellenlänge im Bereich des Maximums des Absorptionsspektrums des Koordinationskatalysators aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung kontinuierlich während des Polymerisationsverfahrens angewandt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung während des Polymerisationsverfahrens in Intervallen angewandt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Koordinationskatalysator durch die Aktivierung mit elektromagnetischer Strahlung nicht zersetzt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation ohne Bildung von freien Radikalen verläuft.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Polymerisationsverfahren Verunreinigungen anwesend sind.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Polymerisationsverfahren Olefine polymerisiert werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Polymerisationsverfahren Ethylen oder Ethylen und Comonomere polymerisiert werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Polymerisationsverfahren Propylen oder Propylen und Comonomere polymerisiert werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Koordinationskatalysator ein Ziegler-Natta Katalysator eingesetzt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Koordinationskatalysator ein Metallocen-Katalysator eingesetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass nur Koordinationskatalysatoren mit oder ohne Cokatalysatoren eingesetzt werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von Koordinationskatalysatoren verwendet wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass ein Koordinationskatalysator zusammen mit einem Cokatalysator verwendet wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Alumoxane als Cokatalysator eingesetzt werden.
21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Borkatalysatoren als Cokatalysator eingesetzt werden.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation eine Lösungspolymerisation ist.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation eine Slurry-Polymerisation ist.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation eine Gasphasenpolymerisation ist.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation eine Slurry-Polymerisation gefolgt von einer Gasphasenpolymerisation ist.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation eine superkritische Ethylen-Polymerisation ist.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation eine Pre-Polymerisation ist.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation eine Oligomerisation ist.
29. Polymer, hergestellt durch ein Koordinationspolymerisationsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28 unter Verwendung eines Koordinationskatalysators, wobei während der Polymerisationsreaktion der Koordinationskatalysator und das Monomer einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt werden.

30. Vorrichtung für ein Polymerisationsverfahren, die Einrichtungen zur Emittierung elektromagnetischer Strahlung umfaßt, wobei die Strahlung auf den Koordinationskatalysator und das Monomer gerichtet ist.
31. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Emittierung elektromagnetischer Strahlung innerhalb des Polymerisationsreaktors angeordnet ist.
32. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Emittierung elektromagnetischer Strahlung innerhalb der Zufuhrleitung zum Polymerisationsreaktor angeordnet ist.
33. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Emittierung elektromagnetischer Strahlung außerhalb des Polymerisationsreaktors angeordnet ist und in der Wand des Polymerisationsreaktors ein Fenster vorgesehen ist, durch das die elektromagnetische Strahlung in den Reaktor gelangen kann.
34. Vorrichtung nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das Fenster aus Glas oder Quarz ist.
35. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Emittierung elektromagnetischer Strahlung außerhalb der Zufuhrleitung zum Polymerisationsreaktor angeordnet ist und in der Zufuhrleitung ein Fenster vorgesehen ist, durch das die Strahlung in die Leitung gelangt.
36. Vorrichtung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass das Fenster aus Glas oder Quarz ist.
37. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Emittierung elektromagnetischer Strahlung außerhalb des Polymerisationsreaktors angeordnet ist und die elektromagnetische Strahlung über einen optischen Leiter in den Reaktor gelangen kann.
38. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Emittierung elektromagnetischer Strahlung außerhalb der Zufuhrleitung zum Polymerisationsreaktor angeordnet ist und elektromag-

netische Strahlung über einen optischen Leiter in die Leitung gelangen kann.

39. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 30 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Emittierung von elektromagnetischer Strahlung im Bereich zwischen infrarot und ultraviolett emittiert.

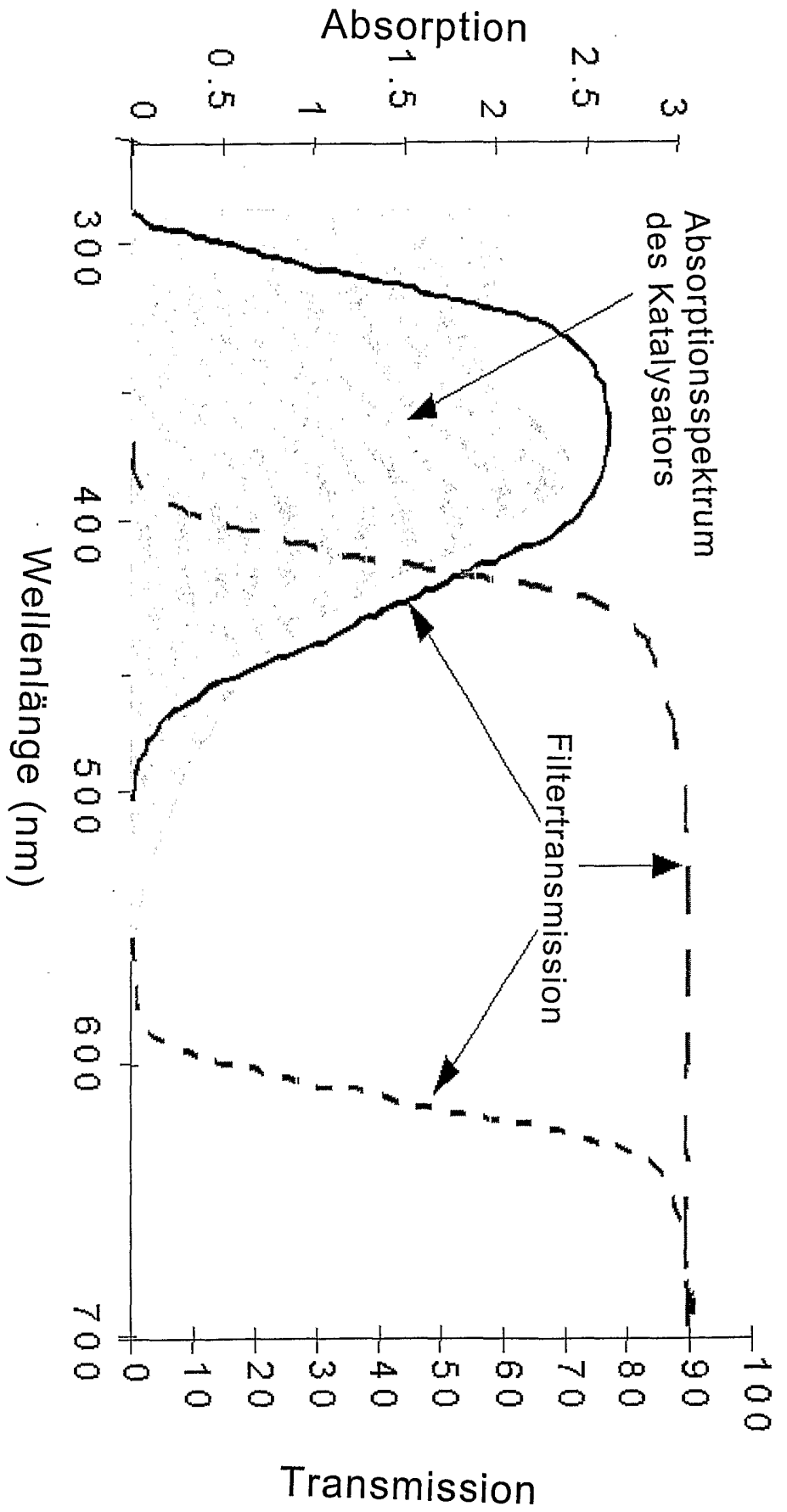


Fig. 1