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

(10) **DE 695 32 461 T2** 2004.10.21

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 705 851 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 32 461.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 111 209.3**
(96) Europäischer Anmeldetag: **17.07.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.04.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **21.01.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.10.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08F 10/00**
C08F 4/64

(30) Unionspriorität:
305243 **13.09.1994** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:
ConocoPhillips Co., Bartlesville, Okla., US

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, 81679 München

(72) Erfinder:
Welch, M. Bruce, Bartlesville, Oklahoma 74006, US; Palackal, Syriac J., Bartlesville, Oklahoma, US; Geerts, Rolf L., Bartlesville, Oklahoma 74006, US; Pettijohn, Ted M., Marshall, Texas 75670, US

(54) Bezeichnung: **Katalysatorsysteme und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter Molekulargewichtverteilung**

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

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Polymerisation von Olefinen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Polymerisation von Olefinen unter Verwendung von Metallocenkatalysatorsystemen. Noch spezieller betrifft die vorliegende Erfindung Metallocenkatalysatorsysteme und Verfahren, die zur Herstellung von nützlichen Polyolefinen mit verbreiterten Molekulargewichtsverteilungen geeignet sind.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Eines der eindeutigsten Merkmale von vielen Metallocenkatalysatoren ist die Neigung dazu, Polyolefine mit einer engen Molekulargewichtsverteilung herzustellen. Während die enge Molekulargewichtsverteilung bei manchen Anwendungen Vorteile aufweist, besteht für andere Anwendungen oft Bedarf nach einem Polyolefinprodukt mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung. Während zum Beispiel Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung oftmals zum Spritzguss und unter Umständen zur Herstellung von Fasern geeignet sind, wurde gefunden, dass andere Anwendungen, wie Warmformen, Extrusion, Blasformen und die Herstellung von Schäumen oder Filmen oftmals mit Polymeren mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung besser ausgeführt werden.

[0003] In der Vergangenheit gab es einige Patente, die den Einsatz eines Gemischs von Metallocenen nahe legen, um Polymere mit verbreiterten Molekulargewichtsverteilungen herzustellen. Beispiele für solche Patenten schließen U.S. Patent Nr. 4,530,914 und 4,937,299 ein. Während diese zwei Patente zumindest nahe legen, dass ein breiter Bereich von Gemischen aus Metallocenen bei der Herstellung der verbreiterten Molekulargewichtsverteilung eingesetzt werden könnten, beinhalten alle Beispiele in diesen Patenten den Einsatz von unverbrückten Metallocenen. Die jüngste Forschung der Anmelder offenbarte, dass viele unverbrückte Metallocene für die Gegenwart von Wasserstoff besonders empfindlich sind. Demzufolge produzieren einige Kombinationen von unverbrückten Metallocenen trotz Herstellung einer verbreiterten Molekulargewichtsverteilung bei Verwendung in Gegenwart von Wasserstoff Polymere mit solch niedrigem Molekulargewicht, dass sie für viele Anwendungen nicht geeignet sind.

[0004] Die europäische Patentanmeldung EP-A 0 516 019 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Polyolefinen mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung durch Einsatz von zwei verbrückten Metallocenen (wobei das erste und das zweite Metallocen jeweils ein Zirkonium-enthaltendes Metallocen ist).

[0005] Folglich ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein gemischtes Metallocenkatalysatorsystem bereitzustellen, durch welches breitere Molekulargewichtsverteilungen über einen breiten Bereich von Polymerisationsbedingungen, einschließlich Polymerisationen, die einen breiten Bereich an Wasserstoffgehalten einsetzen, erhalten werden können. Besonders bevorzugte Ausführungsformen produzieren Polymerprodukte mit einer Molekulargewichtsverteilung von größer als 8, noch stärker bevorzugt größer als 30.

[0006] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden Katalysatorsysteme bereitgestellt, die ungewöhnliche Copolymere produzieren können, in welchen das Comonomer hauptsächlich am Ende mit dem hohen Molekulargewicht der Molekulargewichtsverteilung eingebracht wird.

[0007] Gemäß noch einem anderen Aspekt der Erfindung, werden Katalysatorsysteme bereitgestellt, die Ethylencopolymere mit breiter Molekulargewichtsverteilung bereitstellen können und hohe Umgebungs-Beanspruchungs-Riß-Beständigkeit aufweisen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Katalysatorsystem bereitgestellt, dass zum Herstellen eines Polyolefins mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung, d. h. ein M_w/M_n von größer als 3, aus Ethylen und mindestens einem α-Olefin, enthaltend 4 bis 20 Kohlenstoffatome, geeignet ist. Das erfinderische Katalysatorsystem umfasst (1) mindestens ein erstes und zweites unterschiedliches Metallocen, gekennzeichnet durch die Tatsache, dass das erste Metallocen ein verbrücktes Metallocen ist, das eine Fluorenylgruppe enthält und das zweite Metallocen ein unverbrücktes Metallocen ist, und durch die Tatsache, dass das erste Metallocen, falls es als das einzige Metallocen verwendet wird, ein höheres Molekulargewicht produziert, als das zweite Metallocen produzieren würde, wenn es als einziges Metallocen unter den selben Polymerisationsbedingungen verwendet wird, wobei das erste und zweite Metallocen jeweils ein Zirkonium enthaltendes Metallocen ist,

und (2) einen geeigneten Cokatalysator für die Metallocene.

[0009] Ebenso erfindungsgemäß wird das Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins wie in Anspruch 1 definiert bereitgestellt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0010] Der Begriff „verbrücktes Metallocen" bedeutet wie hier verwendet ein Metallocen, in welchem zwei Gruppen vom Cyclopentadienyl-Typ durch eine Verbrückungsstruktur verbunden sind. Gruppen vom Cyclopentadienyl-Typ bedeuten organische Gruppen, die eine Cyclopentadienylstruktur, wie Cyclopentadienyl, Fluorenyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzofluorenyl, Octahydrofluorenyl und substituierte Variationen davon, enthalten. Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten verbrückten Metallocene sind Fluorenyl-enthaltende Metallocene.

[0011] Wenn nicht andernorts speziell angegeben, liegt die Bindung des Fluorenyls an der Brücke durch die 9-Position am Fluorenyl vor. Solche Fluorenyl-enthaltenden Metallocene schließen Verbindungen der Formel (Z)-R'-(Z')MeQ_k ein, wobei R' eine Z- und Z'-bindende Organogruppe ist, Z ein substituierter oder unsubstituierter Fluorenylrest ist, Z' ein substituierter oder unsubstituierter Fluorenylrest, ein substituierter oder unsubstituierter Indenylrest, ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest, ein Tetrahydroindenylrest oder ein Octahydrofluorenylrest ist. Die Substituenten an Z und Z' können aus im Allgemeinen beliebigen Substituenten ausgewählt sein, die nicht verhindern, dass das Metallocen die gewünschte Aktivität aufweist. Meist Zr. Jedes Q kann gleich oder verschieden und ausgewählt sein aus einer einwertigen Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, einer Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einer Alkoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einer Aminogruppe, die mit bis zu 2 Hydrocarbylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann oder nicht, einer Phosphor-enthaltenden Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Silicium-enthaltenden Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Aluminium-enthaltenden Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist sowohl Z als auch Z' an Met gebunden. Dies wird oftmals als Sandwich-Bindung bezeichnet.

[0012] Einige Beispiele für Verbrückungsgruppen schließen Hydrocarbylalkylenreste, zweiwertige Dihydrocarbylgermaniumreste, zweiwertige Dihydrocarbylsilylreste, zweiwertige Hydrocarbylphosphinreste, zweiwertige Hydrocarbylaminreste und zweiwertige Dihydrocarbylzinnreste ein. Noch mehr Beispiele sind in U.S. Patent Nr. 5,087,677, Spalte 5, Zeile 10–45, bereitgestellt. Noch andere sind in U.S. Patent Nr. 4,975,403, Spalte 4, Zeile 15–26 und U.S. Patent Nr. 5, 132,381, Spalte 2, Zeile 41–65 bereitgestellt.

[0013] Eine Anzahl von Beispielen für solche verbrückten Fluorenyl-enthaltenden Metallocene und Verfahren zu deren Herstellung sind in der Europäischen Anmeldung Nr. 524,624 offenbart. Einige spezifische Beispiele für Sandwich-gebundene verbrückte Fluorenyl-enthaltende Metallocene, in welchen Me Zirkonium und jedes Q ein Chlorid ist, schließen

1) 1-(Fluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
2) 1-(Fluorenyl)-1-(indenyl)methanzirkoniumdichlorid,
3) 1-(2,7-Di-t-butylfluorenyl)-1,1-(dimethyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
4) 1-(2,7-Di-t-bromfluorenyl)-1,1-(dimethyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
5) 1-(2,7-Di-t-methylfluorenyl)-1,1-(dimethyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
6) 1-(2,7-Di-t-phenylfluorenyl)-1,1-(dimethyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
7) 1-(2,7-Di-t-phenylfluorenyl)-1,1-(diphenyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
8) 5-(Fluorenyl)-5-(cyclopentadienyl)-1-hexenzirkoniumdichlorid,
9) 1-(2,7-Di-t-butylfluorenyl)-1,1-(diphenyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
10) 1-(Fluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1-(n-butyl)-1-(methyl)methanzirkoniumdichlorid,
11) 1-(2,7-Dichlorfluorenyl)-1,1-(diphenyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
12) 1-(Fluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)cyclopentanzirkoniumdichlorid,
13) 1-(Fluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1-(3-cyclohexenyl)methanzirkoniumdichlorid,
14) 1-(Fluorenyl)-1-(2-allylcyclopentadienyl)-1,1-(dimethyl)methanzirkoniumdichlorid,
15) 1-(2,7-Di-methylvinylfluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1,1-(dimethyl)methanzirkoniumdichlorid,
16) 1-(Fluorenyl)-1-(2-trimethylsilylcyclopentadienyl)-1,1-(dimethyl)methanzirkoniumdichlorid,
17) 1-(Fluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1-(paramethoxyphenyl)methanzirkoniumdichlorid,
18) Bis(1-methylfluorenyl)methanzirkoniumdichlorid,
19) 1-(Fluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1-(phenyl)methanzirkoniumdichlorid,
20) 7-(Fluorenyl)-2-(cyclopentadienyl)-(adamantyl)zirkoniumdichlorid,
21) 1-(2,7-Di-mesitylfluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1,1-(dimethyl)methanzirkoniumdichlorid,

22) 1-(2-Phenylfluorenyl)-1,1-(dimethyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
23) 1-(2,7-Dimethoxyfluorenyl)-1,1-(diphenyl)-1-(cyclopentadienyl)methanzirkoniumdichlorid,
24) 1-(2,7-Dimesitylfluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)cyclopentanzirkoniumdichlorid,
25) 1-(2,7-Diphenylfluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1-(phenyl)methanzirkoniumdichlorid,
26) 1-(3,4-Dimethylfluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1-(phenyl)methanzirkoniumdichlorid,
27) 1-(Fluorenyl)-2-(indenyl)ethanzirkoniumdichlorid, auch bezeichnet als 1-(Fluorenyl)-2-(indenyl)ethylenzirkoniumdichlorid
28) 1-(4-Methylfluorenyl)-2-(1-methylfluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid,
29) 1-(Fluorenyl)-2-(cyclopentadienyl)ethanzirkoniumdichlorid,
30) 1-(Fluorenyl)-3-(cyclopentadienyl)propanzirkoniumdichlorid,
31) 1-(Fluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1,1-(diphenyl)germanylzirkoniumdichlorid,
32) 1-(Fluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1,1-(dimethyl)silylenzirkoniumdichlorid,
33) 1,1-Bis(fluorenyl)-1,1-(dimethyl)silylenzirkoniumdichlorid, auch bezeichnet als Bis(fluorenyl)dimethylsilylzirkoniumdichlorid oder als Bis(fluorenyl)(dimethyl)silanzirkoniumdichlorid
34) 1-(Fluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1-(methyl)aluminiumzirkoniumdichlorid,
35) Bis(1-methylfluorenyl)-(dimethyl)zinnzirkoniumdichlorid,
36) Bis(1-methylfluorenyl)-(diphenyl)zinnzirkoniumdichlorid,
37) Bis(1-methylfluorenyl)-(dimethyl)silylenzirkoniumdichlorid,
38) 1,2-Di(3,4-benzofluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid und
39) 1-(3,4-Benzofluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1,1-(dimethyl)methanzirkoniumdichlorid ein.

[0014] Andere Beispiele für verbrückte Fluorenyl-enthaltende Metallocene schließen diejenigen ein, die in der veröffentlichten Europäischen Anmeldung Nr. 574,258 offenbart sind. Noch andere verbrückte Fluorenyl-enthaltende Metallocene schließen die Fluorenyl-enthaltenden Metallocene der Formel Ia der veröffentlichten Kanadischen Patentanmeldung Nr. 2,069,602 und diejenigen, die in U.S. Patent Nr. 5,281,679 offenbart sind, ein. Noch andere Beispiele schließen Verbindungen ein, die zu denjenigen der in U.S. Patent Nr. 5,324,800, Spalte 4, Zeile 23–25 offenbarten Formeln ähnlich sind, ein, wobei die Metallocene sich darin unterscheiden, dass mindestens ein ($C_5R'_m$) ein Fluorenyl-enthaltender Rest ist. Der Begriff „verbrücktes Metallocen" schließt auch Metallocen-enthaltende Polymere ein, die aus einem verbrückten Fluorenyl-enthaltenden Metallocen mit polymerisierbarer Nichtsättigung unter Verwendung eines Verfahrens des in der veröffentlichten EPC-Anmeldung Nr. 586,167 offenbarten Typs hergestellt werden. Ein besonders bevorzugtes Metallocen-enthaltendes Polymer, ist das Polymer, das durch Präpolymerisieren von 5-(Fluorenyl)-5-(cyclopentadienyl)-1-hexenzirkoniumdichlorid mit Ethylen hergestellt wird. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, ein Katalysatorsystem zu verwenden, umfassend ein Metallocen-enthaltendes Polymer, das durch Copolymerisieren eines verbrückten Fluorenyl-enthaltenden Metallocens mit polymerisierbarer Nichtsättigung mit einem unverbrückten Metallocen mit polymerisierbarer Nichtsättigung in Gegenwart oder Abwesenheit von weiteren Comonomeren wie Ethylen hergestellt wird.

[0015] Der Begriff „unverbrücktes Metallocen" bedeutet wie hier verwendet diejenigen Metallocene, die keine zwei miteinander durch eine Verbrückungsstruktur verbundene Reste vom Cyclopentadienyl-Typ aufweisen. Die Verbindung von zwei Cyclopentadienyl-Resten durch das Übergangsmetall des Metallocens wird hier nicht als Verbrückungsstruktur angesehen. Verschiedene Techniken wurden zur Herstellung solcher Metallocene entwickelt. Beispiele sind in den vorstehend erwähnten U.S. Patent Nr. 5,324,800, U.S. Patent Nr. 5,281,679 und in der EPC-Anmeldung Nr. 524,624 offenbart.

[0016] Einige spezifische Beispiele für die Bedeutung von unverbrückten Zirkoniumhalogenid-Metallocenen schließen

1) (Fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
2) Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
3) (9-Methylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
4) (1-Prop-2-enylindenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
5) (Indenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
6) (Fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, =identisch mit 1),
7) (Fluorenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
8) Bis(t-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
9) Bis(iso-pentylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
10) Bis(isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
11) Bis(3,4-benzofluorenyl)zirkoniumdichlorid,
12) (3,4-benzofluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
13) (2,3:6,7-Dibenzofluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

14) (2,7-Dimethylfluorenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
15) (2,7-Di-t-butylfluorenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
16) Bis(1-Methylfluorenyl)zirkoniumdichlorid,
17) Bis(methylcyclopentadienyl)(2,7-dimethylfluorenyl)zirkoniumdichlorid,
18) (9-Phenylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
19) (9-Cyclohexylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
20) (9-Isopropylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
21) Bis(9-prop-2-enylfluorenyl)zirkoniumdichlorid,
22) (9-(3-Cyclopent-1-enyl)fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
23) Bis(1-but-3-enylindenyl)zirkoniumdichlorid,
24) Bis(9-hex-5-enylfluorenyl)zirkoniumdichlorid und
25) (9-Tert-butylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

ein.

[0017] Einige gegenwärtig besonders bevorzugte Kombinationen von verbrückten und unverbrückten Metallocenen schließen

1) (9-Methylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus Bis(9-fluorenyl)dimethylsilylzirkoniumdichlorid,
2) Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus 1,2-Bis(9-luorenyl)ethanzirkoniumdichlorid,
3) Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus Bis(9-fluorenyl)dimethylsilylzirkoniumdichlorid,
4) (Cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid plus Bis(9-fluorenyl)dimethylsilylzirkoniumdichlorid,
5) (Cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid plus 1-(Cyclopentadienyl)-1-(9-fluorenyl)methanzirkoniumdichlorid,
6) (Cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid plus 1-(Indenyl)-2-(9-fluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid,
7) (9-Methylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus 1-(Cyclopentadienyl)-1-(9-fluorenyl)methanzirkoniumdichlorid,
8) (9-Methylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus 1-(2,7-Diphenylfluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1,1-diphenylmethanzirkoniumdichlorid,
9) (Cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid plus 1-(2,7-Diphenylfluorenyl)-1-(cyclopentadienyl)-1,1-(diphenyl)(methan)zirkoniumdichlorid,
10) (9-Methylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus Bis(9-fluorenyl)-(diphenyl)silylzirkoniumdichlorid,
11) Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus 1-(Indenyl)-2-(9-fluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid und
12) (Cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid plus 1-(Indenyl)-2-(9-fluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid

ein.

[0018] Das Molverhältnis des unverbrückten Metallocens zu den verbrückten Metallocenen kann, abhängig von den bestimmten erwünschten Ergebnissen und den bestimmten Polymerisationsbedingungen, unter welchen sie eingesetzt werden, über einen breiten Bereich variieren. Typischerweise liegt das Molverhältnis des verbrückten Fluorenyl-enthaltenden Metallocens zu dem unverbrückten Metallocen im Bereich von etwa 1000/1 zu 1/1000 oder noch typischer 99/1 zu 1/99. Typischerweise wird das Molverhältnis der verbrückten und unverbrückten Metallocene durch Feststellen der relativen Aktivitäten des Katalysators und Bestimmen des gewünschten Verteilungsgrads, der durch jedes Metallocen bereitgestellt werden soll, bestimmt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind verbrückte und unverbrückte Metallocene ausgewählt, die eine breitere Molekulargewichtsverteilung produzieren, als sie unter denselben Polymerisationsbedingungen produzieren würden, wenn sie in Abwesenheit des anderen Metallocens eingesetzt werden würden.

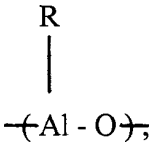
[0019] Noch weiter sind in einer anderen bevorzugten Ausführungsform die Metallocene ausgewählt, die deutlich verschiedene Gewichtsmittel des Molekulargewichts produzieren können, so dass eine deutliche bimodale Molekulargewichtsverteilung vorliegt, wenn beide zusammen verwendet werden.

[0020] Die erhaltene Kombination des verbrückten Fluorenyl-enthaltenden Metallocens und des unverbrückten Metallocens kann in Kombination mit einem geeigneten Cokatalysator für die Polymerisation von olefinischen Monomeren verwendet werden.

[0021] Beispiele für geeignete Cokatalysatoren schließen im Allgemeinen beliebige derjenigen organometallischen Cokatalysatoren ein, die in der Vergangenheit zusammen mit Übergangsmetall-enthaltenden olefinen

Polymerisationskatalysatoren verwendet wurden. Einige typische Beispiele schließen organometallische Verbindungen von Metallen der Gruppen IA, IIA und IIIB des Periodensystems ein. Beispiele für solche Verbindungen beinhalten organometallische Halogenidverbindungen, organometallische Hydride und sogar Metallhydride. Einige spezifische Beispiele schließen Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumhydrid und dgl. ein. Andere Beispiele für bekannte Cokatalysatoren schließen die Verwendung von stabilen nicht-koordinierenden Gegenanion-Techniken, wie in U.S. Patent Nr. 5,155,080 offenbart, z. B. unter Verwendung von Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat ein. Ein anders Beispiel wäre die Verwendung eines Gemischs aus Trimethylaluminium und Dimethylfluoraluminium, wie durch Zambelli et al. Macromolecules, 22, 2186 (1989) offenbart, ein. In solchen Verfahren kann das Metallocen oder der Cokatalysator auf einem festen unlöslichen Träger eingesetzt werden.

[0022] Der gegenwärtig besonders bevorzugte Cokatalysator ist Aluminoxan. Solche Verbindungen schließen diejenigen Verbindungen ein, die wiederkehrende Einheiten der Formel



aufweisen, wobei R eine Alkylgruppe mit im Allgemeinen 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.

[0023] Aluminoxane, manchmal auch als Poly(hydrocarbylaluminiumoxid) bezeichnet, sind auf dem Fachgebiet bekannt und werden im Allgemeinen durch Umsetzen einer Hydrocarbylaluminiumverbindung mit Wasser hergestellt. Solche Herstellungstechniken sind in U.S: 3,242,09 und 4,808,561 offenbart. Die gegenwärtig bevorzugten Aluminoxan-Cokatalysatoren werden entweder aus Trimethylaluminium oder Triethylaluminium hergestellt und werden manchmal als Poly(methylaluminiumoxid) bzw. als Poly(ethylaluminiumoxid) bezeichnet. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, ein Aluminoxan in Kombination mit einem Trialkylaluminium, wie in U.S. Patent Nr. 4,794,096 offenbart, zu verwenden.

[0024] In manchen Fällen werden Polymerisationen in einem homogenen System durchgeführt, in welchem Katalysator und Cokatalysator löslich sind, jedoch liegt es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, die Polymerisationen in Gegenwart von festen Formen des Katalysators und/oder Cokatalysators in einer Aufschlämmungs-, Gas- oder Lösungsphasenpolymerisation durchzuführen.

[0025] Im Allgemeinen liegt das Molverhältnis des Aluminiums im Organoaluminoxycokatalysator zu dem Übergangsmetall in den Metallocenen im Bereich von 1 : 1 bis 100.000 : 1 und stärker bevorzugt 5 : 1 bis 15.000 : 1. Als allgemeine Regel werden die Polymerisationen in Gegenwart von flüssigen Verdünnern durchgeführt, die keinen negativen Einfluss auf das Katalysatorsystem haben. Beispiele für solche flüssigen Verdünner schließen Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol, Xylol ein. Die Polymerisationstemperatur kann über einen breiten Bereich variieren, wobei die Temperaturen typischerweise im Bereich von –60°C bis 300°C, stärker bevorzugt im Bereich von 20°C bis 160°C liegen. Typischerweise liegt der Druck im Bereich von 101,325 bis 50.662,5 kPa (1 bis 500 Atmosphären) oder höher.

[0026] Die mit dieser Erfindung hergestellten Polymere weisen einen breiten Verwendungsbereich auf, der dem Fachmann aus den physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Polymers klar ist.

[0027] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Metallocengemisch in Kombination mit einem festen Organoaluminoxan eingesetzt, das im Wesentlichen in Polymerisationsverdünnern unter teilchenförmigen Polymerisationsbedingungen unlöslich ist. Ein solches festes Aluminoxan kann durch Inkontaktbringen einer Lösung eines Organoaluminoxans mit einem Organoboroxin unter Bedingungen hergestellt werden, die zur Herstellung eines Feststoffs ausreichend sind. Eine andere Technik zur Herstellung eines unlöslichen Organoaluminoxans beinhaltet das Inkontaktbringen einer Lösung eines Organoaluminoxans mit Wasser oder einer aktiven Wasserstoffverbindung, wie in U.S. Patent 4,990,640 gelehrt.

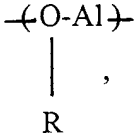
[0028] Noch eine andere Technik beinhaltet das Inkontaktbringen eines Organoaluminoxans mit einer Organoborverbidnung, die frei von saurem Wasserstoff ist. Noch eine andere Technik beinhaltet das Inkontaktbringen eines Organoaluminoxans mit einer Organoborverbindung mit Borsäurefunktionalität, d. h. -BOH. Die gegenwärtig bevorzugte Technik zur Herstellung des festen Organoaluminoxycokatalysators beinhaltet das Inkontaktbringen einer organischen Lösung eines Organoaluminoxans, das gegebenenfalls Trialkylaluminium-Verbindungen enthält, mit einer geeigneten Organoboroxin-Verbindung.

[0029] Verschiedene Boroxine sind auf dem Fachgebiet bekannt. Der Begriff Organoboroxin bedeutet wie hier verwendet Verbindungen der Formel (RBO), wobei R dieselbe oder eine andere Organogruppe ist, die frei von Hydroxyl- (HO-) oder Mercapto- (HS-) Gruppen ist. Die R-Gruppen beinhalten solche Reste wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert-Butyl, tri-n-Butylmethyl, o-Tolyl, Phenyl, o-tri-Fluormethylphenyl, o-Chlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, C_2H_5-S-$CH_2CH_2CH_2$-, CH_2=CH-CH_2-, α-Naphtyl, β-Naphtyl und dgl. Die R-Gruppen könnten auch R'O-, R'S-, R_2'N-, R_2'P- und R_3'Si- sein, wobei R' eine Hydrocarbylgruppe ist. Im Allgemeinen enthält die R-Gruppe 1 bis 25 Kohlenstoffatome, typischer 1–10 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt werden die Hydrocarbylboroxine und die Hydrocarbyloxyboroxine. Beispiele für Hydrocarbylboroxine schließen Trimethylboroxin, Triethylboroxin, Tri-npropylboroxin, Tributylboroxin, Tricyclohexylboroxin, Triphenylboroxin, Methyldiethylboroxin, Dimethylethylboroxin und dgl. ein. Die gegenwärtig bevorzugten Hydrocarbylboroxine sind Trimethylboroxin und Triethylboroxin. Der Begriff Hydrocarbyloxyboroxin bedeutet Verbindungen der Formel ((R'O)BO), wobei R' die selbe oder eine andere Hydrocarbylgruppe sein kann, die im Allgemeinen 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthält. Trialkyloxyboroxine sind gegenwärtig bevorzugt. Trimethoxyboroxin ist ein Beispiel.

[0030] Die Umsetzung des Boroxins mit Aluminoxan kann in geeigneter Weise durchgeführt werden. Eine besonders erwünschte Technik beinhaltet einfach das Inkontaktbringen der zwei Reaktionspartner in einem geeigneten flüssigen Verdünner. Eine bevorzugte Technik beinhaltet das Inkontaktbringen einer Kohlenwasserstofflösung des Aluminoxans mit einer Kohlenwasserstofflösung des Boroxins. Eine andere Technik beinhaltet das Inkontaktbringen einer Kohlenwasserstofflösung des Aluminoxans mit einem Gegenlösungsmittel, um eine Aufschlämmung herzustellen, die lösliches Aluminoxan und unlösliches teilchenförmiges Aluminoxan umfasst, und anschließendes Inkontaktbringen der erhaltenen Aufschlämmung mit einer Lösung des Boroxins. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, die Umsetzung des Boroxins und des Aluminoxans in Gegenwart eines teilchenförmigen Verdünners durchzuführen, so dass das unlösliche Produkt auf dem teilchenförmigen Verdünner abgelagert wird. Typische teilchenförmige Verdünner schließen solche anorganischen Materialien wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat, Siliciumdioxid-aluminiumoxid, Titandioxid, Kaolin, Quarzstaub und dgl. ein.

[0031] Es liegt auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung, die erfinderische teilchenförmige Organoaluminoxyverbindung herzustellen und sie dann mit einer Lösung einer Trialkylaluminiumverbindung, z. B. von Trimethylaluminium oder anderen des vorstehend erwähnten Typs zu kombinieren, und die erhaltene Aufschlämmung dann mit zusätzlichem Boroxin des vorstehend beschriebenen Typs in Kontakt zu bringen. Es wird angenommen, dass dieser Vorgang ein Verfahren zur weiteren Erhöhung des Molekulargewichts der teilchenförmigen Aluminoxyzusammensetzung bereitstellen kann, die anfänglich durch Umsetzen des Aluminoxans mit dem Boroxin hergestellt wird. Offensichtlich könnte ein solches Verfahren mehrere Male wiederholt werden, um den gewünschten Grad an Molekulargewicht, Teilchengröße, Schüttdichte oder anderen Merkmale, die für eine bestimmte Anwendung erwünscht sind, zu erhalten.

[0032] Die Menge an eingesetztem Boroxin in Bezug auf das Aluminoxan kann, abhängig von den bestimmten gewünschten Ergebnissen, über einen breiten Bereich variieren. Eine Technik, die in dieser Erfindung zum Wiedergeben des Verhältnisses von Boroxin zu Aluminoxan verwendet wurde, beinhaltet die Verwendung einer berechneten Menge für die Menge an Aluminoxyaluminium in der Aluminoxanlösung. Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „berechnetes Aluminium" den Wert, der unter Verwendung von Vakuum zum Abziehen des Lösungsmittels von einem bekannten Volumen der Aluminoxanlösung, Wiegen des gewonnenen Feststoffs und Dividieren des Gewichts des Feststoffs pro Milliliter durch das mittlere Molekulargewicht der Aluminoxyeinheiten



d. h., 58 für Methylaluminoxan, so dass eines einen berechneten Wert für die Anzahl an Mol von Aluminium pro Volumen der Aluminoxanlösung enthält, d. h. mit dem Boroxin umzusetzen ist, erhalten wird. Es wird die Theorie aufgestellt, dass ein wesentlicher Teil an freiem Trihydrocarbylaluminium in der Aluminoxanlösung entfernt wird, wenn das Lösungsmittel abgezogen wird. Es wird nicht berücksichtigt, dass ein Trihydrocarbylaluminium, das nach dem Vakuumziehen im Feststoff gewonnen wird, eine deutliche Wirkung auf den berechneten Aluminiumwert hat. Unter Verwendung dieses Verfahrens liegt das Atomverhältnis der Bors im Boroxin zum berechneten Al in den Aluminoxyeinheiten des eingesetzten Aluminoxans im Bereich von 1/20 zu 1/3, stärker bevorzugt 1/15 zu 1/5, noch stärker bevorzugt etwa 1/7. Wie vorstehend angegeben, enthalten die im Handel erhältlichen Aluminoxanlösungen zumindest etwas Trihydrocarbylaluminium zusätzlich zu den Aluminoxyeinheiten. Im Allgemeinen macht das Trihydrocarbylaluminium 0,1 bis 35 Gewichtsprozent des Aluminiums in der

Lösung aus. Es wird allgemein bevorzugt, dass das Boroxin in solcher Menge eingesetzt wird, dass das Molverhältnis des Boroxins zu dem Trihydrocarbylaluminium mindestens etwa 0,3334/1 beträgt.

[0033] Die gemischten Metallocenkatalysatorsysteme dieser Erfindung sind besonders nützlich für die Copolymerisation von Ethylen mit Mono-ungesättigten aliphatischen alpha-Olefinen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele für solche Olefine schließen Buten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1, 3-Ethylbuten-1, Hepten-1, Okten-1, Decen-1, 4,4-Dimethyl-1-penten, 4,4-Diethyl-1-hexen, 3,4-Dimethyl-1-hexen und Gemische davon ein. Die Katalysatorsysteme sind besonders nützlich zur Herstellung von Copolymeren von Ethylen und im Allgemeinen einer geringen Menge, d. h. 20 Molprozent oder weniger, stärker üblich 15 Molprozent oder weniger, noch typischer weniger als 10 Molprozent des Olefins mit höherem Molekulargewicht.

[0034] Die Polymerisationen können, abhängig von dem bestimmten eingesetzten Metallocen und den gewünschten Ergebnissen, unter einem breiten Bereich von Bedingungen durchgeführt werden. Beispiele für typische Bedingungen, unter welchen die Metallocene in der Polymerisation von Olefinen verwendet werden können, schließen Bedingungen, wie in den U.S. Patenten 3,242,099, 4,892,851 und 4,530,914 offenbart ein. Es wird erwogen, dass im Allgemeinen jedes beliebige der auf dem Fachgebiet verwendeten Polymerisationsverfahren mit jedem beliebigen der Katalysatorsysteme auf Übergansmetall-Basis mit den vorliegenden Fluorenyl-enthaltenden Metallocenen eingesetzt werden kann.

[0035] Ein weiteres Verständnis der vorliegenden Erfindung und ihrer Aufgaben und Vorteile wird durch eine Besprechung der folgenden spezifischen Beispiele bereitgestellt.

[0036] Verschiedene Eigenschaften des Polymers und der Polymerisation wurden charakterisiert. Beispiele von in verschiedenen Fällen bestimmten Eigenschaften schließen Dichte in g/cm^3 (ASTM D1505-68), Schmelzindex bei hoher Belastung in g Polymer/10 Minuten 190°C (ASTM D1238, Bedingung E), Schmelzindex in g Polymer/10 Minuten 190°C (ASTM D1238, Bedingung E), Molekulargewichte durch Größenausschlusschromatografie, d. h. Gewichtsmittel des Molekulargewichts, hier bezeichnet als M_w, und Zahlenmittel des Molekulargewichts, hier bezeichnet als M_n, Heterogenitätsindex, bestimmt durch Dividieren von M_w durch M_n ein. Die (SEC) Größenausschlusschromatografie wurde unter Verwendung einer linearen Säule durchgeführt, die den breiten Bereich an Molekulargewichten, der im allgemeinen in Polyolefinen wie Polyethylen zu beobachten ist, auflösen kann.

Beispiel I

Herstellung und Bewertung von Trägergebundenen unverbrückten Metallocenen

[0037] Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, gebunden an gefälltem, festem Organoaluminoxan wurde in den nachstehenden Polymerisationen eingesetzt.

[0038] Methylaluminoxan (MAO), erhalten von Schering als 10 gew.-%ige MAO-Lösung in Toluol, wurde durch Aufschlämmung von 3,27 kg (7,2 Pfund) der MAO-Lösung mit 22,75 l (6 Gallonen) Hexan bei Raumtemperatur ausgefällt. Nach Rühren für eine Dauer von einer Stunde wurden der Aufschlämmung 300 ml einer Toluollösung, enthaltend 32 g $[(MeO)BO]_3$, über eine Dauer von einer Stunde unter Rühren zugetropft. Die so hergestellten Organoaluminoxyfeststoffe wurden dann filtriert und getrocknet. Das Verfahren wurde dreimal wiederholt und die hergestellten Feststoffe vereinigt.

[0039] Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid wurde durch Umsetzen von 3 g (24,6 mmol) n-Butylcyclopentadien, gelöst in Diethylether, und 15,4 ml (24,6 mmol) n-Butyllithium, gelöst in Hexan, bei 0°C unter Rühren für eine Dauer von 3 Stunden hergestellt. Dann wurden 2,86 g (12,3 mmol) $ZrCl_4$ portionsweise über eine Dauer von 20 Minuten unter kräftigem Rühren zugesetzt. Die erhaltene Aufschlämmung wurde bei Raumtemperatur für eine Dauer von 2 Stunden gerührt und der Ether dann unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 2 Portionen von 100 ml extrahiert und dann filtriert. Die erhaltene braune Lösung wurde auf 10°C abgekühlt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das farblose, ausgefällte Metallocen aufgefangen und unter Vakuum getrocknet.

[0040] Dann wurden 60 g (1,03 mol) des Boroxin-gefällten MAO und 100 ml einer Hexanlösung, enthaltend 0,835 g (0,00207 Mol) Bis(n-BuCp)$ZrCl_2$, in 500 ml Hexan für eine Dauer von 3 Stunden bei Raumtemperatur aufgeschlämmt. Das so hergestellte feste Organoaluminoxy-Träger-gebundene Metallocen wurde filtriert und getrocknet. Eine andere Charge, die unter Verwendung derselben Reaktionspartner und derselben Verhältnis-

se in ähnlicher Weise hergestellt wurde, wurde mit den Feststoffen und den kombinierten Feststoffen vereinigt, und die vereinigten Feststoffe wurden als Katalysatorsystem in den nachstehenden Polymerisationen eingesetzt.

[0041] Das erhaltene unverbrückte Metallocen/festes Organoaluminoxy-Katalysatorsystem wurde dann für die Homopolymerisation von Ethylen bewertet. Die Polymerisation wurde in einem gerührten Autoklavreaktor mit 3,79 l (1 Gallone) durchgeführt. Etwa 0,0431 g des Metallocen/festes Aluminoxy-Katalysatorsystems wurden mit 2 Liter Isobutan im Reaktor unter Gegenstrom von Ethylen bei Umgebungstemperatur vereinigt. In den Reaktor wurde auch eine bekannte Menge an Wasserstoff, bestimmt durch ein Druckgefälle von 138.000 Pa (20 psi) von einem Druckgefäß mit 300 cm^3 gefüllt. Der Reaktor wurde auf eine Polymerisationstemperatur von etwa 80°C gebracht und bei dieser Temperatur für eine Dauer von etwa 30 Minuten gehalten. Der Gesamtreaktordruck betrug etwa 3,206 MPa (etwa 450 psig). Dann wurde der Reaktor belüftet, Isobutan entfernt und das Polymer als trockener Flaum aufgefangen. Diese Polymerisation stellte eine Produktivität von 6,719 g Polymer/g Metallocen/festes Aluminoxy-Katalysatorsystem/Stunde bereit. Das Polymer wies einen Schmelzindex von 2,5 und eine Scherreaktion, d. h. HLMI/MI von 36,5 auf. Die Molekulargewichtsverteilung wurde unter Verwendung von Größenausschlusschromatografie bewertet. Diese zeigte, dass das Gewichtsmittel des Molekulargewichts 79.630, das Zahlenmittel des Molekulargewichts 10.220 und der Heterogenitätsindex 7,8 betrug. Die Molekulargewichtsverteilung zeigte nur einen Hauptpeak. Der Heterogenitätsindex stimmte mit der relativ engen Molekulargewichtsverteilung, die oftmals für unverbrückte Metallocene zu sehen ist, überein.

[0042] Eine ähnliche Polymerisation wurde unter Verwendung des unverbrückten Metallocen festes Aluminoxy-Katalysatorsystems durchgeführt. In diesem Fall betrug die eingesetzte Menge an Katalysatorsystem 0,0379 g. Die Wasserstoffzugabe war geringer, d. h. ein Druckgefälle von 145,5 kPa (6,4 psig) von dem Druckgefäß von 300 cm^3. Die Reaktionstemperatur betrug 90°C. In diesem Falle wurde die Polymerisation für eine Dauer von etwa einer Stunde durchgeführt. Sonst waren die Polymerisationsbedingungen wie im vorstehenden Absatz beschrieben. Nach Durchführung der Polymerisation für eine Dauer von einer Stunde wurde der Isobutanverdünner entfernt und das feste Polymer gewonnen und bewertet. Die Produktivität dieser Polymerisation betrug 3720 g Polymer/unverbrücktes Metallocen/festes Aluminoxy-Katalysatorsystm/Stunde. Der Schmelzindex des Polymers betrug 2,46 und die Scherreaktion 24,4. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts betrug 83.210 und der Heterogenitätsindex 4,3. Wieder zeigte diese Molekulargewichtsverteilung einen einzelnen Peak und war etwas enger als die der vorhergehenden Polymerisation.

Beispiel II

Herstellung und Bewertung der verbrückten Katalysatorlösung

[0043] Das verbrückte Metallocen 1,2-Bis(9-fluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid wurde unter Verwendung eines Verfahrens des im Allgemeinen in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 524,624 offenbarten Typs hergestellt. Eine Lösung diesen verbrückten Metallocens wurde dann durch Vereinigen von 43 mg des verbrückten Fluorenyl-enthaltenden Metallocens mit 46 ml einer 10 Gew.-%igen Methylaluminoxantouollösung, erhalten von Ethyl Corporation, durchgeführt, was zu einer verbrücktes Metallocen/Methaylaluminoxan-Katalysatorlösung führte.

[0044] Die erhaltene verbrücktes Metallocen/Methylaluminoxy-Katalysatorlösung wurde dann für die Homopolymerisation von Ethylen bewertet. Die eingesetzten Bedingungen waren analog zu denjenigen, die in Beispiel I dargelegt sind. Speziell wurden 2 Liter Isobutan als Verdünner verwendet. 69 kPa (10 psi) Wasserstoff wurde wie durch ein Druckgefälle von einem Gefäß mit 300 cm^3 bestimmt eingesetzt. Die Polymerisation wurde unter Verwendung von 2 ml der Katalysatorlösung und eines Gesamtdrucks von 3,206 MPa (450 psig) durchgeführt. Die Polymerisation wurde bei etwa 90°C gestartet und nach etwa einer Stunde beendet. Das gesamte gewonnene Polymer betrug 102 g. Das Polymer wies einen Schmelzindex von Null und einen Schmelzindex bei hoher Belastung von 1,2 auf. Dies zeigt, dass das hergestellte verbrückte Metallocen ein Material mit viel höherer Molekulargewichtsverteilung als das in Beispiel I eingesetzte unverbrückte Metallocen produzierte.

Beispiel III

Verbrücktes/unverbrücktes Katalysatorsystem

[0045] In diesem Versuch wurde eine Polymerisation unter Verwendung eines Gemischs aus den Katalysatorsystemen der Beispiele I und II durchgeführt. Die Zugabe von Wasserstoff in diesem Fall betrug 283,8 kPa (25 psig) von einem Gefäß mit 300 cm^3. Die Polymerisationstemperatur betrug etwa 90°C. Die eingesetzte

Menge des unverbrückten Katalysatorsystems von Beispiel I betrug 0,0392 g. Etwa 2 ml des Katalysatorsystms von Beispiel II wurden mit 18 ml Toluol verdünnt und dann 2 ml dieses verdünnten Katalysatorsystems mit dem unverbrückten Katalysatorsystem vereinigt. Das erhaltene Polymer wurde gewonnen und wie vorstehend für die anderen Beispiele beschrieben bewertet. Das Polymer wies einen Schmelzindex von 4,46 auf. Die Scherreaktion betrug 46,4. Die Molekulargewichtsverteilung zeigte eine deutliche multimodale Verteilung, d. h. es lagen zwei einzelne Peaks vor. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts betrug 264.000 und der Heterogenitätsindex betrug 21. Diese Molekulargewichtsverteilung zeigt deutlich, dass sowohl die verbrückten als auch die unverbrückten Metallocene zu dem Polymerprodukt beitrugen. Sie zeigt ferner, dass das verbrückte Metallocen zweifellos einen Bestandteil mit höherem Molekulargewicht in das Endproduktpolymer einbrachte.

Beispiel IV

Copolymerisation mit unverbrücktem Metallocen

[0046] Eine Reihe von Copolymerisationen wurde unter Verwendung des unverbrückten Metallocens (9-Methylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid durchgeführt. Das unverbrückte Metallocen wurde zusammen mit einem festen Organoaluminoxyprodukt eingesetzt, das durch Umsetzen von Methoxyboroxin mit einer Toluollösung von Methylaluminoxan hergestellt wurde.

[0047] Der feste Organoaluminoxycokatalysator wurde durch Füllen von 22,74 l (6 Gallonen) Hexan in ein Rührreaktionsgefäß mit 37,9 l (10 Gallonen) hergestellt. Dann wurden 3,32 kg (7,3 Pfund) einer 10 Gew.-%igen Toluollösung von MAO Ethyl Corporation eingefüllt. Das Gemisch wurde dann für die Dauer von etwa 1 Stunde gerührt. Eine Toluollösung von Methoxyboroxin wurde durch Vereinigen von 48,7 g Methoxyboroxin mit 300 ml Toluol hergestellt. Diese Lösung wurde über eine Dauer von einer Stunde langsam in das Rührreaktionsgefäß gefüllt. Das Gemisch wurde dann für eine Dauer von etwa 6 Stunden gerührt. Dann wurde der Rührer angehalten und die Flüssigkeit dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde dann mit 7,78 l (2 Gallonen) Hexan gemischt und gewaschen. Die Feststoffe wurden auf einem Filter aufgefangen und im Vakuum getrocknet.

[0048] Dann wurden vier Polymerisationsreaktionen durchgeführt, welche die Copolymerisation von Ethylen mit Hexen in einem Rührautoklav mit 3,79 l (1 Gallone) bei 90°C für eine Dauer von einer Stunde beinhalteten. In jedem Fall wurde eine bekannte Menge des festen Boroxingefällten Methylaluminoxans in den Autoklav gefüllt, gefolgt von der Zugabe von 1 mg des unverbrückten Metallocens in Toluol. Dann wurden 2 l Isobutan eingefüllt. Eine bekannte Menge an Wasserstoff, entsprechend einem Druckgefälle von einem Gefäß von 793,5 kPa (115 psi) von einem Gefäß mit 30 cm^3 wurde zugesetzt. Dann wurde das Reaktionsgefäß mit 3,206 MPa (450 psig) Ethylen unter Druck gesetzt, und 30 g 1-Hexen wurden zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I

Durchgang Nr	Feststoff MAO g	Ausbeute g	Aktivität g PE/g Kat./Std.	MI	HLMI	SR	Dichte g / ml	M_w/1000	M_n/1000	HI
1	0,1488	77,17	519	8280	--	--	0,9689	11,3	2,42	4,7
2	0,1724	90,09	523	2070	--	--	0,9640	13,6	2,64	5,2
3	0,1603	72,93	455	8280	--	--	0,9646	11,0	2,15	5,1
4	0,1597	86,70	543	20,5	636,9	31	0,9599	49,3	5,57	8,9

[0049] Die sich auf die Aktivität beziehende Säule bezieht sich auf die Gramm Polyethylen, die pro Gramm des Gesamtkatalysatorsystems pro Stunde, einschließlich sowohl des Metallocens als auch des festen Boroxin-gefällte Methylaluminoxan hergestellt wurden.

[0050] Die Ergebnisse zeigen, dass das unverbrückte Metallocen ein Polymer mit einer relativ engen Molekulargewichtsverteilung, d. h. einer HI im Bereich von 4,7 bis 8,9 produzierte. Die Molekulargewichtsverteilun-

gen bestanden nur aus einem engen wahrnehmbaren Hauptpeak. Die hohe Dichte des erhaltenen Polymers zeigt, dass das unverbrückte Metallocen zum Einbringen des Comonomers nicht besonders wirksam war.

Beispiel V

Verbrücktes trägergebundenes Katalysatorsystem

[0051] Das bei dieser Katalysatorherstellung eingesetzte Metallocen war Bis(9-fluorenyl)(dimethyl)silylzirkoniumdichlorid. Die Katalysatorherstellung beinhaltete das Einfüllen von 800 ml Hexan, enthaltend 30 g Quarzstaub mit der Marke Cab-O-Sil L-90, in das Reaktorgefäß, Spülen des Reaktorgefäßes mit Stickstoff und dann Befüllen des Reaktorgefäßes mit 22,75 l (6 Gallonen) Hexan. Dann wurden 3,27 kg (7,2 lb) einer 10 Gew.-%igen Methylaluminoxantoluollösung, erhalten von Ethyl Corporation, in den Reaktor gefüllt. Man ließ das Gemisch für eine Dauer von einer Stunde rühren. Eine Toluollösung von Methoxyboroxin wurde durch Lösen von 47,5 g des Boroxins in 300 ml Toluol hergestellt. Diese Trimethoxyboroxinlösung wurde dann in das Reaktorgefäß gefüllt. Die erhaltene Aufschlämmung wurde für eine Dauer von 3 Stunden gerührt. Die erhaltenen Feststoffe wurden in 19 l (5 Gallonen) Carboxy überführt und die Flüssigkeit wurde dekantiert. Die Feststoffe wurden dann mehrere Male mit 11,4 l (3 Gallonen) Hexanmengen gewaschen. Die Feststoffe wurden dem sauberen Reaktor zugesetzt. Dann wurden 1,9 l (0,5 Gallonen) Hexan zugesetzt. Eine Aufschlämmung des verbrückten Metallocens wurde durch Vereinigen von fein gemahlenem Bis(fluorenyl)(dimethyl)silylzirkoniumdichlorid mit 300 ml Hexan hergestellt. Diese erhaltene Aufschlämmung wurde dann in das Reaktionsgefäß gefüllt. Das Gemisch wurde für eine Dauer von 4 Stunden gerührt, und man ließ es für eine Dauer von 76 Stunden stehen. Das Reaktionsgefäß wurde auf 10°C abgekühlt, und es wurde dann Ethylen in den Reaktor gefüllt, um den Druck des Reaktors auf 276 kPa (etwa 40 psi) zu erhöhen und das erhaltene Gemisch wurde für eine Dauer von etwa 1 Stunde gerührt. Der erhaltene präpolymerisierte feste Katalysator wurde dann gewonnen, filtriert und dem Trocknen unter Vakuum unterzogen. Der erhaltene Feststoff wird als etwa 25 Gew.-%iges Ethylenpräpolymer erachtet.

Beispiel VI

Bewertung von verbrückten trägergebundenen Katalysatorsystemen

[0052] Eine Reihe von Polymerisationen wurde unter Verwendung des festen präpolymerisierten verbrückten Katalysatorsystems, hergestellt in Beispiel V, durchgeführt. In einigen Polymerisationen wurde das feste verbrückte Katalysatorsystem in Abwesenheit irgendeines unverbrückten Metallocens und in anderen Durchgängen auch eine Kombination des unverbrückten Metallocens von Beispiel IV verwendet. Die Polymerisationen wurden in derselben Weise wie in Beispiel IV beschrieben durchgeführt. Die beinhalteten Variablen und eine Zusammenfassung der Ergebnisse sind in Tabelle II bereitgestellt.

Tabelle II

Durchgang Nr.	Verbrückt g	Unverbrückt g	Hexen g	Gesamt MPa (psig)	Ausbeute g	Aktivität	MI	HLMI	SR	Dichte	M_w /1000	M_n /1000	HI
5	0,1500	0,0000	30	3,206 (450)	55,06	367	0,00	0,85	--	0,9249	180	7,83	23,0
6	0,1530	0,0000	30	3,206 (450)	37,37	244	0,00	1,59	--	0,9218	163	6,73	24,2
7	0,1560	0,0000	30	3,206 (450)	42,15	270	0,01	2,22	281	0,9230	234	7,95	29,4
8	0,1440	0,0010	30	3,206 (450)	41,31	287	0,19	104,81	559	0,9318	186	2,94	63,3
9	0,1380	0,0010	30	3,206 (450)	44,29	321	0,46	276,00	601	0,9412	--	--	--
10	0,1460	0,0020	30	3,206 (450)	36,35	248	6,66	690,00	104	0,9463	121	2,4	50,4
11	0,1400	0,0010	30	3,206 (450)	64,74	462	0,45	460,00	1018	0,9453	199	3,08	64,6
12	0,1220	0,0005	15	3,206 (450)	22,47	184	0,00	5,75	--	0,9372	198	3,15	62,9
13	0,1460	0,0010	15	3,206 (450)	32,12	220	0,20	111,89	563	0,9442	153	2,56	59,8
14	0,3974	0,0005	30	3,896 (550)	107,47	270	0,02	8,5	483	0,9401	290	3,95	73,4
15	0,4259	0,0010	30	3,896 (550)	69,67	164	0,03	10,16	308	0,9460	227	3,11	73,0
16	0,3933	0,0015	30	3,896 (550)	111,79	284	0,07	25,63	360	0,9478	248	3,75	66,1

[0053] Die Durchgänge 5–6 zeigen, dass das feste präpolymerisierte verbrückte Katalysatorsystem ein Produkt mit höherem Molekulargewicht als dasjenige, das durch das unverbrückte Katalysatorsystem von Beispiel IV hergestellt wurde, produzierte. Ferner zeigen die Ergebnisse, dass das feste verbrückte Katalysatorsystem

beim Einbringen des Hexens viel wirksamer war, als das unverbrückte Katalysatorsystem, wie durch die Dichten von etwa 0,92 wiedergegeben. Die Molekulargewichtsverteilungen waren breiter als diejenigen der Polymere, die unter Verwendung des unverbrückten Katalysatorsystems von Beispiel IV verwendet wurden, vgl. HI's im Bereich von 23 bis 29. Der Hauptpeak in der Molekulargewichtsverteilung wurde am Ende mit hohem Molekulargewicht lokalisiert und es erschienen zwei etwas kleinere Peaks am Ende mit niedrigem Molekulargewicht der Molekulargewichtsverteilung, wobei der kleinste Peak am Ende mit dem niedrigsten Molekulargewicht der Verteilung vorlag.

[0054] Die in Tabelle II dargelegten Aktivitäten basieren auf dem Gesamtgewicht des Katalysatorsystems und weniger auf dem Präpolymer des festen unverbrückten Teils des Katalysatorsystems. Die unter Verwendung des gemischten Katalysatorsystems hergestellten Polymere wiesen eine viel breitere Molekulargewichtsverteilung als diejenigen, die nur unter Verwendung des verbrückten Katalysatorsystems hergestellt wurden, d. h. HI's im Bereich von 50 bis 73 auf.

[0055] Die in den Durchgängen 8 bis 13 hergestellten Polymere zeigten eine multimodale Molekulargewichtsverteilung mit zwei wahrnehmbaren Peaks, wobei der größere Peak am Ende mit niedrigem Molekulargewicht vorlag. Die Dichten der unter Verwendung des gemischten Katalysators hergestellten Polymere waren deutlich niedriger als diejenigen, die nur unter Verwendung des unverbrückten Katalysators hergestellt wurden, was zeigt, dass eine Comonomer-Einbringung vorlag. Im Hinblick auf die geringe Comonomer-Einbringungseffizienz des unverbrückten Bestandteils, wird gefolgert, dass der Hauptteil der Comonomer-Einbringung am Teil mit höherem Molekulargewicht des Polymerprodukts stattfand.

[0056] Die Durchgänge 14–15 wurden unter Verwendung von höheren Gehalten an Wasserstoff als in den vorhergehenden Durchgängen durchgeführt, insbesondere verwendeten die Durchgänge 14 bis 16 etwa das zweifache an Wasserstoff und Durchgang 15 etwa das Dreifache an Wasserstoff. Zusätzlich wurde in diesen Durchgängen mehr des verbrückten festen Metallocens im Katalysatorsystem eingesetzt. Die in den Durchgängen 14–16 hergestellten Polymere wiesen jeweils eine etwas breitere Molekulargewichtsverteilung als die in den Durchgängen 8–13 hergestellten Polymere auf. Zudem war das Molekulargewicht in bimodaler Art verteilt, wobei der intensivste Peak am Ende mit hohem Molekulargewicht vorlag. Die aus den Durchgängen 14–16 hergestellten Polymere wurden auf Umgebungs-Beanspruchungs-Rissbeständigkeit [Bedingung B (10% Igepal)] bewertet. Alle drei Polymere wiesen einen ESCR-Wert über 1000 Stunden auf. Dies zeigt deutlich, dass die erfinderischen Polymere eine besonders gute Umgebungs-Beanspruchungs-Rissbeständigkeit aufweisen. Diese Daten zeigen weiter, dass das gemischte Metallocen-Katalysatorsystem Harze produzieren kann, die für Blasformungs-, Leitungs- und Filmanwendungen mit hohem Molekulargewicht geeignet sind.

Beispiel VII

[0057] Eine Reihe von Polymerisationen wurde durchgeführt, um die Wirkungen eines gemischten Katalysatorsystems, das aus dem unverbrückten Metallocen Bis(nbutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und den verbrückten Metallocenen Bis(fluorenyl)(dimethyl)silylzirkoniumdichlorid und Bis(fluorenyl)(diphenyl)silylzirkoniumdichlorid hergestellt war, zu vergleichen.

[0058] Das unverbrückte Metallocen wurde als Hexanlösung, enthaltend 0,2 mg Bis(nbutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid pro Milliliter, eingesetzt. In Kontrolldurchgängen unter Verwendung nur des unverbrückten Metallocens wurde das Metallocen in Kombination mit einem festen Organoaluminoxyprodukt, hergestellt durch Ausfällen von Methylaluminoxan mit Methoxyboroxin, eingesetzt.

[0059] Die verbrückten Katalysatoren wurden in Form eines Produkts eingesetzt, das durch Binden des Metallocens an einen Träger auf demselben festen Aluminoxyprodukt hergestellt wird, das als Cokatalysator für die unverbrückten Metallocenkontrolldurchgänge verwendet wird.

[0060] Der feste Organoaluminoxy-Cokatalysator wurde durch Zugabe von 22,75 l (6 Gallonen) Hexan zu einem mit Glas ausgekleideten Reaktor mit 37,9 l (10 Gallonen) und dann Zugabe von 3,3 kg (7,25 lbs) einer 10 Gew.-%igen Toluollösung von Methylaluminoxan, erhalten von Ethyl Corporation, hergestellt. Dieses Gemisch wurde 1 Stunde gerührt, und dann wurden 300 ml einer Toluollösung, enthaltend 32 g Methoxyboroxin über eine Dauer von 1 Stunde unter Rühren zugesetzt. Die erhaltene Aufschlämmung wurde dann für eine Dauer von 6 Stunden gerührt. Man ließ die Feststoffe über Nacht absetzen. Etwa 19 l (5 Gallonen) der Flüssigkeit wurden dekantiert. Dann wurden die Feststoffe mit 3,79 l (1 Gallone) Hexan für eine Dauer von 1 Stunde unter Rühren gewaschen. Dann wurde der Hauptteil der Flüssigkeit abdekantiert.

[0061] Die verschiedenen Katalysatoren wurden auf deren Wirksamkeit bei der Copolymerisation von Ethylen und Hexen bewertet. Die Polymerisationsbedingungen waren analog zu denjenigen, die in Beispiel IV beschrieben wurden.

[0062] Eine Zusammenfassung der beinhalteten Variablen und erhaltenen Ergebnisse ist in Tabelle III bereitgestellt.

Tabelle III

Durchlgang Nr.	Verbrückt Mg	Unverbrückt ml	Feststoff MAO	H_2 kPa (psig)	Hexan g	MI	HLMI	Dichte	M_w /1000	HI
17	--	1,7	54,6	214,8 (15)	15	26,43	685,0	0,9566	55,69	3,083
18	--	5,0	14,4	446,3 (50)	45	1,1878	22,64	0,9379	100,63	4,684
19	165,4	--	--	446,3 (50)	45	0	0,0619	0,9155	465,07	10,008
20	103,9	2	--	446,3 (50)	45	2,94	119,13	0,9492	135,49	10,21
21	92,1	2	--	791,3 (100)	15	2,47	122,69	0,9582	91,36	13,77
22	86,7	3,2	--	791,3 (100	15	2,27	115,77	0,9559	102,5	18,68
23	158,7	--	--	446,3 (50)	45	0	0,6121	0,9213	288,78	8,970
24	153,4	5	--	446,3 (50)	30	0,3758	21,41	0,9452	167,17	8,305
25	151,4	5	--	446,3 (50)	15	0,3616	43,04	0,9554	92,53	8,265

[0063] Die Durchgänge 17 und 18 waren Copolymerisationen, die unter Verwendung des unverbrückten Metallocens ohne irgendeines vorliegenden verbrückten Metallocens durchgeführt wurden. Durchgang 19 wurde unter Verwendung des Cokatalysator-trägergebundenen verbrückten Metallocens Bis(fluorenyl)(diphenyl)silylzirkoniumdichlorid durchgeführt. Die Durchgänge 20–22 beinhalteten die Verwendung sowohl des trägerge-

bundenen verbrückten Metallocens als auch des unverbrückten Metallocens. Durchgang 23 setzte nur das Cokatalysatorträgergebundene verbrückte Metallocen Bis(fluorenyl)(dimethyl)silylzirkoniumdichlorid ein. Die Durchgänge 24 und 25 setzten die Kombination des trägergebundenen Bis(fluorenyl)(dimethyl)silylzirkoniumdichlorids und des unverbrückten Metallocens ein.

[0064] Ein Vergleich von Kontrolldurchgang 18 und Kontrolldurchgang 23 zeigt, dass das unverbrückte Metallocen beim Einbringen des Comonomers nicht so wirksam wie das verbrückte Metallocen war, wie durch den Unterschied in der Dichte der erhaltenen Polymere wiedergegeben. In ähnlicher Weise war das Bis(fluorenyl)(diphenyl)silylzirkoniumdichlorid beim Einbringen eines Comonomers wirksamer, als es das unverbrückte Metallocen war.

[0065] Ein Vergleich von Kontrolldurchgang 19 mit Kontrolldurchgang 23 zeigt, dass das (Diphenyl)silylzirkoniumdichlorid-Metallocen ein Polymer mit höherem Molekulargewicht produzierte als das (Dimethyl)silyl-verbrückte Metallocen. Ein Vergleich der Durchgänge 18 und 20 zeigt, dass der gemischte Katalysator ein Polymer produzierte, das eine etwas höhere Dichte als das Polymer aufwies, das nur unter Verwendung des unverbrückten Katalysators hergestellt wurde. Es wird auch angemerkt, dass die erfinderischen Durchgänge 20–22 ein Polymer produzierten, das eine viel breitere Molekulargewichtsverteilung als diejenige des Polymers, das unter Verwendung des unverbrückten Metallocens hergestellt wurde, aufwies. Die Ergebnisse des Molekulargewichts und der Dichte zeigen, dass sowohl die unverbrückten als auch die verbrückten Metallocene zu der Herstellung von Polymer beitrugen.

[0066] Die Molekulargewichtsverteilung des in Kontrolldurchgang 19 hergestellten Polymers zeigte einen Hauptpeak am Ende mit hohem Molekulargewicht und einen kleinen Peak am Ende mit niedrigem Molekulargewicht der Molekulargewichtsverteilung. Der kleine Peak betrug weniger als ein Viertel der Höhe des Hauptpeaks. Die Molekulargewichtsverteilung des im erfinderischen Durchgang 20 hergestellten Polymers zeigte einen Peak, der eine offensichtliche Erhöhung in der Menge des Polymers mit niedrigem Molekulargewicht gegenüber derjenigen, die in dem Polymer vorlag, das in Kontrolldurchgang 19 erhalten wurde, zeigte. Das im erfinderischen Durchgang 21 hergestellte Polymer wies eine Molekulargewichtsverteilung auf, die zwei Peaks zeigte, wobei der Hauptpeak am Ende mit hohem Molekulargewicht und der kleine Peak am Ende mit niedrigem Molekulargewicht vorlag, wobei der kleine Peak fast halb so hoch war wie der Peak mit hohem Molekulargewicht. Das im erfinderischen Durchgang 22 hergestellte Polymer zeigte eine Molekulargewichtsverteilung, die zu derjenigen des im erfinderischen Durchgang 21 erhaltenen Polymers ähnlich war. Jedoch war in diesem Fall die Auftrennung der beiden Peaks wahrnehmbarer indem eine größere Auftrennung in den Molekulargewichten der hergestellten Polymere wiedergegeben wurde.

[0067] Die in den Durchgängen 23–25 hergestellten Polymere wiesen Molekulargewichtsverteilungen auf, die hauptsächlich als ein Peak erschienen; jedoch zeigten die in den erfinderischen Durchgängen 24 und 25 hergestellten Polymere die Beteiligung des unverbrückten Metallocens am Ende mit niedrigem Molekulargewicht der Molekulargewichtsverteilung deutlicher als für das durch Kontrolldurchgang 23 hergestellte Polymer.

[0068] Diese Daten zeigen, dass der gemischte Katalysator der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, um Polymere mit einem breiten Bereich an Eigenschaften, abhängig von den bestimmten Verhältnissen des verwendeten Katalysators, den Mengen des verwendeten Comonomers und den Mengen von verwendetem Wasserstoff herzustellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins mit einer Molekulargewichtsverteilung, d. h. einem M_w/M_n von größer als 3, wobei das Verfahren das Copolymerisieren von Ethylen mit mindestens einem 4 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden α-Olefin unter geeigneten Polymerisationsbedingungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das durch Vereinigen mindestens eines ersten und eines zweiten Metallocens hergestellt ist, umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass
(i) das erste Metallocen ein verbrücktes Metallocen ist, das eine Fluorenylgruppe enthält, und das zweite Metallocen ein unverbrücktes Metallocen ist, das einen Fluorenylrest enthält oder nicht enthält, und
(ii) das erste Metallocen, wenn es als einziges Metallocen unter denselben Reaktionsbedingungen verwendet wird, ein höheres Molekulargewicht produzieren würde als das zweite Metallocen produzieren würde, wenn es als einziges Metallocen unter denselben Reaktionsbedingungen verwendet wird, wobei das erste und das zweite Metallocen jeweils ein Zirkonium enthaltendes Metallocen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Metallocen ein Fluorenylenthaltendes verbrücktes Metal-

locen der Formel (Z)-R'-(Z')MeQ_k ist, wobei
– R' eine Organogruppe ist, die Z und Z' verbindet
– Z ein substituierter oder unsubstituierter Fluorenylrest ist,
– Z' ein substituierter oder unsubstituierter Fluorenylrest, ein substituierter oder unsubstituierter Indenylrest, ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest, ein Octahydrofluorenylrest oder ein Tetrahydroindenylrest ist, wobei die Substituenten an Z und Z' ausgewählt sind aus 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Hydrocarbyl- oder Hydrocarboxyresten,
– Me Zr ist,
– jedes Q ausgewählt ist aus Wasserstoff, 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen, 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxygruppen, 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Arylgruppen, 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Aryloxygruppen, 2 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkenylgruppen, 7 bis 40 Kohlenstoffatome enthaltenden Arylalkylgruppen, 8 bis 40 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylarylgruppen und Halogenen,
– k eine Zahl ist, die zum Füllen der Wertigkeiten von Me ausreichend ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei R' ein 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltender Hydrocarbylalkylenrest ist oder wobei R' ein Dihydrocarbylsilylenrest ist, in welchem der Hydrocarbylsubstituent 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthält.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das erste Metallocen ausgewählt ist aus 1,2-Bis(fluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)dimethylsilylzirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)diphenylsilylzirkoniumdichlorid, Fluorenylmethylencyclopentadienylzirkoniumdichlorid und (Indenyl)ethylen(fluorenyl)zirkoniumdichlorid und das zweite Metallocen ausgewählt ist aus Cyclopentadienylfluorenylzirkoniumdichlorid, Bis(nbutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Indenylpentamethylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, 9-Methylfluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid und Bis(9-methylfluorenyl)zirkoniumdichlorid, wobei die Kombination von Bis(fluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid und Bis(nbutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid als erster bzw. zweites Metallocen besonders bevorzugt wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das erste Metallocen eines ist, das nur ein die Fluorenylgruppe von der anderen Cyclopentadienylgruppe des verbrückten Liganden des verbrückten Metallocens abtrennendes Atom aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei mindestens eines der Metallocene auf einem Feststoff, insbesondere einer festen Form von Alkylaluminoxan abgelagert ist, der im Wesentlichen im Polymerisationsmedium unter Polymerisationsbedingungen unlöslich ist.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Katalysatorsystem hergestellt wird, indem das erste Metallocen auf einer festen Form von Alkylaluminoxan, das im Wesentlichen im Polymerisationsmedium unter den Polymerisationsbedingungen unlöslich ist, trägergebunden und dieses trägergebundene Metallocen dann mit dem zweiten Metallocen vereinigt wird, wobei insbesondere die feste Form eines Alkylaluminoxans hergestellt wird, indem eine Lösung eines Organoaluminoxans mit einem Organoboroxin unter Bedingungen, die zur Herstellung eines zur Verwendung als Cokatalysator für ein Metallocen geeigneten Feststoffs ausreichend sind, in Kontakt gebracht wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das zweite Metallocen ein Metallocen, ausgewählt aus denjenigen, enthaltend 9-acyclische Fluorenylgruppen, wobei die acyclischen Alkylsubstituenten am Fluorenyl 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Ethylen mit Hexen copolymerisiert wird.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Verfahren unter teilchenförmigen Polymerisationsbedingungen bzw. in einem kontinuierlichen Schleifenreaktor durchgeführt wird.

12. Katalysatorsystem, das zur Herstellung eines Polyolefins mit einer Molekulargewichtsverteilung, d. h. einem M_w/M_n von größer als 3 aus Ethylen und mindestens einem 4 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden α-Olefin geeignet ist, umfassend

(1) mindestens ein erstes und ein zweites Metallocen, dadurch gekennzeichnet, dass
(i) das erste Metallocen ein verbrücktes Metallocen ist, das eine Fluorenylgruppe enthält, und das zweite Metallocen ein unverbrücktes Metallocen ist, und
(ii) das erste Metallocen ein höheres Molekulargewicht produzieren würde als das zweite Metallocen produziert, wenn es als einziges Metallocen unter denselben Reaktionsbedingungen verwendet wird, wobei das erste und das zweite Metallocen jeweils ein Zirkonium enthaltendes Metallocen ist, und
(2) einen geeigneten Cokatalysator für die Metallocene.

13. Katalysatorsystem nach Anspruch 12, wobei das Katalysatorsystem hergestellt wird, indem das erste Metallocen auf einer festen Form von Alkylaluminoxan, das im Wesentlichen im Polymerisationsmedium unter den Polymerisationsbedingungen unlöslich ist, trägergebunden und dieses trägergebundene Metallocen dann mit dem zweiten Metallocen vereinigt wird, wobei insbesondere die feste Form eines Alkylaluminoxans hergestellt wird, indem eine Lösung eines Organoaluminoxans mit einem Organoboroxin unter Bedingungen, die zur Herstellung eines zur Verwendung als Cokatalysator für ein Metallocen geeigneten Feststoffs ausreichend sind, in Kontakt gebracht wird.

14. Katalysatorsystem nach Anspruch 12 oder 13, wobei das erste Metallocen ein Fluorenyl-enthaltendes verbrücktes Metallocen der Formel (Z)-R'(Z')MeQ_k ist, wobei
– R' eine Organogruppe ist, die Z und Z' verbindet

– Z ein substituierter oder unsubstituierter Fluorenylrest ist,
– Z' ein substituierter oder unsubstituierter Fluorenylrest, ein substituierter oder unsubstituierter Indenylrest, ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest, ein Octahydrofluorenylrest oder ein Tetrahydroindenylrest ist, wobei die Substituenten an Z und Z' ausgewählt sind aus 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Hydrocarbyl- oder Hydrocarboxyresten,
– Me Zr ist,
– jedes Q ausgewählt ist aus Wasserstoff, 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen, 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxygruppen, 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Arylgruppen, 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Aryloxygruppen, 2 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkenylgruppen, 7 bis 40 Kohlenstoffatome enthaltenden Arylalkylgruppen, 8 bis 40 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylarylgruppen und Halogenen,
– k eine Zahl ist, die zum Füllen der Wertigkeiten von Me ausreichend ist.

15. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei das erste Metallocen ausgewählt ist aus 1,2-Bis(fluorenyl)ethanzirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)dimethylsilylzirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)diphenylsilylzirkoniumdichlorid, Fluorenylmethylencyclopentadienylzirkoniumdichlorid und (Indenyl)ethylen(fluorenyl)zirkoniumdichlorid und das zweite Metallocen ausgewählt ist aus Cyclopentadienylfluorenylzirkoniumdichlorid, Bis(nbutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Indenylpentamethylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, 9-Methylfluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid und Bis(9-methylfluorenyl)zirkoniumdichlorid.

16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Metallocen durch Präpolymerisieren eines verbrückten, Fluorenyl-enthaltenden Metallocens mit polymerisierbarer Nichtsättigung hergestellt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das erste Metallocen durch Präpolymerisieren von 5-(Fluorenyl)-5-(cyclopentadienyl)-1-hexenzirkoniumdichlorid mit Ethylen hergestellt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das zweite Metallocen Bis(nbutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid ist.

19. Katalysatorsystem nach Anspruch 12, wobei das erste Metallocen ein Fluorenyl-enthaltendes verbrücktes Metallocen ist, in welchem die Brücke ein Dihydrocarbylsilylenrest ist, in welchem jeder Hydrocarbylsubstituent 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthält.

20. Katalysatorsystem nach Anspruch 12, wobei das erste Metallocen durch Präpolymerisieren von 5-(Fluorenyl)-5-(cyclopentadienyl)-1-hexenzirkoniumdichlorid mit Ethylen hergestellt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei eine Kombination aus verbrückten und unverbrückten Metallocenen ausgewählt ist aus (9-Methylfluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus Bis(9-fluorenyl)dimethylsilylzirkoniurndichlorid, Bis(nbutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus Bis(9-fluorenyl)dimethylsilylzirkoniumdichlorid und Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid plus Bis(9-fluore-

nyl)diphenylsilylzirkoniumdichlorid.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen