



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 020 486 A1** 2007.10.31

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 020 486.7**

(22) Anmeldetag: **28.04.2006**

(43) Offenlegungstag: **31.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 4/42** (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Geträgerte Metallalkylverbindung und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in deren Gegenwart**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige Feststoffe, erhältlich durch Umsetzen einer Metallalkylverbindung eines zwei- oder höherwertigen Metalls und eines feinteiligen Trägers, der an der Oberfläche funktionelle Gruppen trägt, die eine chemische Bindung zwischen dem Metallatom der Metallalkylverbindung und der Oberfläche des Trägers bewerkstelligen können, wobei die Partikel des feinteiligen Trägers Teilchendurchmesser von weniger als 1000 nm aufweisen und bei einer einmaligen Extraktion des pulverförmigen Feststoffs bei 50°C mit mindestens 20 ml Heptan pro Gramm Feststoff weniger als 5 Gew.-% der Metallalkylverbindung extrahierbar sind. Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der pulverförmigen Feststoffe, eine Katalysatorzusammensetzung zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend die pulverförmigen Feststoffe, und Polymersiationsverfahren unter Verwendung der Katalysatorzusammensetzung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige Feststoffe, erhältlich durch Umsetzen einer Metallalkylverbindung eines zwei- oder höherwertigen Metalls und eines feinteiligen Trägers, der an der Oberfläche funktionelle Gruppen trägt, die eine chemische Bindung zwischen dem Metallatom der Metallalkylverbindung und der Oberfläche des Trägers bewerkstelligen können. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der pulverförmigen Feststoffe, Katalysatorzusammensetzung zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend die pulverförmigen Feststoffe und Polymerisationsverfahren unter Verwendung der Katalysatorzusammensetzung.

[0002] Zur Polymerisation von Olefinen wie Ethylen oder Propylen werden häufig Übergangsmetallkatalysatoren wie Ziegler-Natta-, Phillips- oder Single-Site-Katalysatoren eingesetzt. Diese sind in der Regel empfindlich gegenüber Verunreinigungen in den Einsatzstoffen wie beispielsweise Sauerstoff, Wasser oder Alkohole. Solche Verunreinigungen wirken als Katalysatorgifte und beeinträchtigen nicht nur die Produktivität der Katalysatoren sondern häufig auch die Produkteigenschaften der hergestellten (Co)Polymerisate in erheblichem Umfang. Zur Minimierung der Auswirkungen der Verunreinigungen ist es weit verbreitet, bei der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation von Olefinen gelöste oder flüssige Metallalkyle und insbesondere Aluminiumalkyle als Cokatalysatoren zuzugeben, die gezielt mit den in den Einsatzstoffen enthaltenen Verunreinigungen reagieren können, bevor diese mit den Katalysatoren wechselwirken. Es hat sich jedoch gezeigt, dass unter manchen Bedingungen gelöste oder flüssige Metallalkyle erhebliche Nachteile mit sich bringen können, da die gelösten oder flüssigen Metallalkyle natürlich auch mit den Katalysatoren wechselwirken. Beispielsweise bewirken Metallalkyle bei der Polymerisation mit Phillipskatalysatoren eine Reduzierung der mittleren Molmasse der erhaltenen Polymere. Weiterhin kann es durch Zusetzen von Metallalkylen bei der Polymerisation zur Bildung von Agglomeraten oder Belägen im Reaktor kommen. Es wurden deshalb verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen, auch auf anderem Weg als durch Zugabe von gelösten oder flüssigen Metallalkylen eine Abreaktion der Verunreinigungen zu ermöglichen.

[0003] Insbesondere für die Polymerisation mit Phillips-Katalysatoren offenbart EP-A 560 128 für die Reinigung flüssiger und gasförmiger Stoffe sowie von chemischen Reaktoren geeignete Feststoffe, bei denen zwei- oder höherwertige Metallalkyle chemisch an einen feinteiligen Träger gebunden. Im Allgemeinen werden hierbei Träger mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm bis 1 mm eingesetzt.

[0004] WO 2005/039763 beschreibt ebenfalls zu Reinigungszwecken eingesetzte, sich durch eine hervorragende Rieselfähigkeit auszeichnende geträgerte Metallalkylverbindungen, bei denen der Gewichtsanteil an Metallalkylverbindung mindestens 5 Gew.-% beträgt. Diese Feststoffe weisen neben chemisch an den Träger fixierten Metallalkylen auch lediglich physikalisch gebundene Metallalkyle auf.

[0005] WO 95/10542 beschreibt Metallocen-Katalysatorsysteme, bei denen geträgerte Metallocenverbindungen in Kombination mit geträgerten Cokatalysatoren oder Aktivatoren, z.B. auf Kieselgel geträgerten Aluminiumalkylverbindungen, eingesetzt werden.

[0006] EP-A 567 952 offenbart geträgerte Polymerisationskatalysatoren, enthaltend das Reaktionsprodukt einer geträgerten Organoaluminiumverbindung und eines Metallocens. Zur Herstellung der geträgerten Organoaluminiumverbindung wird zunächst das Umsetzungsprodukt eines Kieselgels oder einer pyrogenen Kieselsäure mit einer Aluminiumalkylverbindung gebildet und dieses anschließend durch Zugabe von Wasser hydrolysiert. Gemäß der Lehre der EP-A 567 952 wird hierzu jedoch weniger als 100 g Trägermaterial pro mol Aluminiumalkyl verwendet.

[0007] Nachteilig für den Einsatz solcher Feststoffe bei der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation von Olefinen ist das Verbleiben dieser Feststoffe in den erhaltenen Polymeren. Bei der Herstellung von Folien aus solchen Produkten kann es durch größere Partikel zur Bildung von Stippen kommen, die die optische Qualität der Folien beeinträchtigen. Problematisch ist auch die Herstellung von Faserprodukten. Hierbei wird üblicherweise vor dem Verspinnen eine Schmelzefiltration durchgeführt. Enthalten die Polymerisate zu große Mengen an partikulären Rückständen, kann sich an der Siebplatte ein Überdruck aufbauen. Dieser führt zu erheblichen prozesstechnischen Schwierigkeiten wie verkürzten Filterstandzeiten.

[0008] Der vorliegenden Erfindung lag dementsprechend die Aufgabe zugrunde, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und eine Möglichkeit zur Verfügung zu stellen, bei der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation von Olefinen gezielt die in den Einsatzstoffen enthaltenen Verunreinigungen abreaktieren zu lassen, ohne dass es zur Bildung von Agglomeraten oder Belägen im Reaktor kommt und ohne

dass die Eigenschaften der so hergestellten Produkte stark verschlechtert werden.

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch Verwendung von Metallalkylen, die auf partikelförmige Träger mit Teilchendurchmessern von weniger als 1000 nm fixiert sind, eine Polymerisation ohne Bildung von Agglomeraten oder Belägen im Reaktor bei hoher Katalysatorproduktivität ermöglicht wird, ohne dass damit eine Verschlechterung der Folieneigenschaften oder eine Verschlechterung der Eignung zur Herstellung von Faserprodukten verbunden ist.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit pulverförmige Feststoffe, erhältlich durch Umsetzen einer Metallalkylverbindung eines zwei- oder höherwertigen Metalls und eines feinteiligen Trägers, der an der Oberfläche funktionelle Gruppen trägt, die eine chemische Bindung zwischen dem Metallatom der Metallalkylverbindung und der Oberfläche des Trägers bewerkstelligen können, wobei die Partikel des feinteiligen Trägers Teilchendurchmesser von weniger als 1000 nm aufweisen und bei einer einmaligen Extraktion des pulverförmigen Feststoffs bei 50°C mit mindestens 20 ml Heptan pro Gramm Feststoff weniger als 5 Gew.-% der Metallalkylverbindung extrahierbar sind. Weitere Gegenstände sind Verfahren zur Herstellung der pulverförmigen Feststoffe, Katalysatorzusammensetzung zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend die pulverförmigen Feststoffe und Polymerisationsverfahren unter Verwendung der Katalysatorzusammensetzung.

[0011] Eine wesentliche Ausgangsverbindung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Feststoffe ist eine Metallalkylverbindung eines zwei- oder höherwertigen Metalls. Geeignet sind alle Metallalkylverbindungen von 2-, 3-, 4- oder 5-wertigen Metalle, insbesondere aber die Alkyle der 2-, 3- oder 4-wertigen Metalle. Beispiele gut geeigneter Metallalkyle sind die Alkylverbindungen von Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Zinn oder Blei. Von diesen sind die Alkylverbindungen von Bor, Aluminium oder Zink besonders vorteilhaft und werden deshalb auch besonders bevorzugt verwendet. Hiervon sind wiederum die Alkylverbindungen des Aluminiums hervorzuheben, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Feststoffe ganz besondere Vorteile bieten und deshalb ganz besonders bevorzugt angewandt werden.

[0012] Im Allgemeinen weisen die Alkylgruppen der Metallalkyle 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf, wobei die Alkylgruppen auch substituiert sein können, soweit der Substituent mit dem Träger und dem Einsatzzweck kompatibel ist. Hierbei sind Alkylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Heptyl, Octyl und 2-Methylhexyl sowie Cyclohexyl oder Methylcyclohexyl ganz besonders vorteilhaft und kommen deshalb ganz besonders bevorzugt zur Anwendung. Neben vollständig alkylierten Metallalkylverbindungen können auch teilweise alkylierte Metallalkylverbindungen eingesetzt werden, wobei als weitere Substituenten beispielsweise Halogene, insbesondere Chlor oder Jod, Hydride oder Alkoxygruppen in Frage kommen.

[0013] Beispiele für Metallalkyle, welche bevorzugt verwendet werden können, sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tripropylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Triocetylaluminium, Tridodecylaluminium Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumhydrid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Isobutylaluminiumdichlorid, Diethylaluminiumdichlorid, Dipropylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumhydrid, Diethylaluminiummethoxid, Dimethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylzink, Bortriethyl oder Butyloctylmagnesium, aber auch teilhydrolysierte Metallalkyle wie Methylaluminoxan (MAO) oder Isobutylaluminoxan (IBAO). Besonders bevorzugt sind Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium oder Trioctylaluminium, und insbesondere Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium. Die Metallalkyle sind an sich bekannte und im Handel erhältliche Verbindungen.

[0014] Das zweite wesentliche Ausgangsmaterial zur Herstellung der erfindungsgemäßen Feststoffe sind partikelförmige Träger mit Teilchendurchmessern von weniger als 1000 nm, die an der Oberfläche funktionelle Gruppen tragen, die eine chemische Bindung zwischen dem Metallatom der Metallalkylverbindung und der Oberfläche des Trägers bewerkstelligen können.

[0015] Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Fällungskieselsäuren oder pyrogene Kieselsäuren, wobei pyrogene Kieselsäuren bevorzugt sind. Die Herstellung von pyrogenen Kieselsäuren erfolgt in der Regel durch Flammenhydrolyse, bei der üblicherweise Siliciumtetrachlorid in einer Knallgas-Flamme zersetzt wird. Pyrogene Kieselsäuren sind auf dem Markt kommerziell erhältlich und werden beispielsweise von der Firma Degussa AG unter der Bezeichnung Aerosil® oder von der Firma Cabot Corp. unter der Bezeichnung CAB-O-SIL® angeboten.

[0016] Die erfindungsgemäß eingesetzten Träger sind aus Partikeln mit Teilchendurchmessern von weniger als 1000 nm, bevorzugt von weniger als 500 nm, besonders bevorzugt von weniger als 200 nm und insbesondere von weniger als 100 nm zusammengesetzt. Die Bestimmung der maximalen Teilchendurchmesser der eingesetzten Trägermaterialien erfolgt üblicherweise durch Transmissions-Elektronenmikroskopie.

[0017] Die erfindungsgemäß eingesetzten Trägerpartikel sind in der Regel nicht porös und besitzen damit in der Regel auch nur äußere Oberfläche. Sie liegen üblicherweise nicht isoliert vor sondern bilden Agglomerate in Form von lockeren Netzwerken, in denen die Teilchen durch schwache physikalische Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Diese Aggregate lassen sich durch geringe mechanische Beanspruchung leicht wieder in die Primärpartikel zerlegen.

[0018] Die Trägermaterialien können einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bevorzugt unter Vakuum und/oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise mit Stickstoff oder Argon, erfolgt.

[0019] Das auf dem Trägermaterial physisorbierte Wasser kann auch durch azeotrope Destillation mit einem Lösungsmittel, das mit Wasser ein Azeotrop bildet und nicht mit der Metallalkylverbindung reagiert, abgetrennt werden. Bevorzugt sind hierzu aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe und insbesondere Toluol. Zur Trocknung suspendiert man den Träger üblicherweise in dem Lösungsmittel, erhitzt die Suspension anschließend bis zum Sieden und entfernt das Wasser dann als Azeotrop zusammen mit dem Lösungsmittel. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung des auf dem Trägermaterial physisorbierten Wassers durch azeotrope Destillation.

[0020] Die erfindungsgemäßen Feststoffe stellt man üblicherweise her, indem man den Träger zunächst auf einen Wassergehalt unter 3 Gew.-%, bevorzugt unter 2 Gew.-% und insbesondere unter 1 Gew.-% trocknet. Unter dem Wassergehalt soll in diesem Zusammenhang der Gesamtgehalt an physisorbiertem Wasser verstanden werden, der beispielsweise durch Thermogravimetrie bestimmt werden kann. Den so vorbehandelten Träger bringt man dann in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel mit der Metallalkylverbindung in Kontakt, trennt das Suspensionsmittel durch Filtration ab und wäscht den Feststoff einmal oder mehrmals mit einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel zur Entfernung nicht chemisch gebundener Metallalkylverbindung. Durch Trocknung im Vakuum erhält man einen feinteiligen Feststoff. Die geträgerte Alkylverbindung kann man aber auch nach dem letzten Waschschrift in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel resuspendieren oder zu einer Öl/Fett-Paste verarbeiten. Bevorzugt erfolgt die Herstellung solcher Öl/Fett-Pasten bei Temperaturen von nicht mehr als 60°C und insbesondere bei Temperaturen von nicht mehr als 25°C.

[0021] Zur Bestimmung der von den erfindungsgemäßen Feststoffen extrahierbaren Menge an Metallalkylverbindung wird der mit der Metallalkylverbindung behandelte Feststoff üblicherweise in mindestens 20 ml Heptan pro Gramm Feststoff suspendiert und die Suspension zwei Stunden bei 40°C gerührt. Anschließend wird der Feststoff durch Filtration vom Suspensionsmittel getrennt und im Vakuum getrocknet. Die Bestimmung der extrahierbaren Menge an Metallalkylverbindung kann dann durch Vergleich der Elementaranalysen des Feststoffs vor und nach der Extraktion oder durch Messung des Metallgehalts im Filtrat erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Bestimmung der extrahierbaren Menge an Metallalkylverbindung durch Messung des Metallgehalts im Filtrat.

[0022] Die erfindungsgemäßen Feststoffe weisen in der Regel einen Gehalt an aus der Metallalkylverbindung stammendem Metall im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 2% bis 15% Gew.-% und insbesondere von 3% bis 5% Gew.-% auf. Bei Verwendung von teilhydrolysierten Metallalkylen liegt dieser Metallgehalt bevorzugt im Bereich von 10 bis 20 Gew.-%. Bei Verwendung der nicht hydrolisierten, vollständig oder teilweise alkylierten eigentlichen Metallalkyle liegt er bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 5 Gew.-%.

[0023] Die pulverförmigen Feststoffe werden im Wesentlichen aus den zwei oben genannten Komponenten Metallalkylverbindung und Träger erhalten. In geringeren Mengen können jedoch auch weitere Komponenten zugegeben werden. Solche zusätzlichen Komponenten können Zusatz- oder Hilfsstoffe jeglicher Art, beispielsweise Antistatika, sein.

[0024] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Katalysatorzusammensetzungen zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend neben den oben beschriebenen pulverförmigen Feststoffen mindestens

eine Übergangsmetallhaltige Verbindung. Als Übergangsmetallhaltige Verbindungen kommen alle die Polymerisation von Olefinen katalysierenden Verbindungen wie Phillips-Katalysatoren, Ziegler-Natta-Katalysatoren oder als polymerisationsaktive Komponenten von ungeträgerten oder geträgerten Single-Site-Katalysator-Systemen wirkende Übergangsmetallverbindungen wie Metallocenverbindungen in Betracht. Bevorzugt sind Phillips-Katalysatoren oder als polymerisationsaktive Komponenten von Single-Site-Katalysator-Systemen wirkende Übergangsmetallverbindungen und insbesondere bevorzugt sind Metallocenverbindungen.

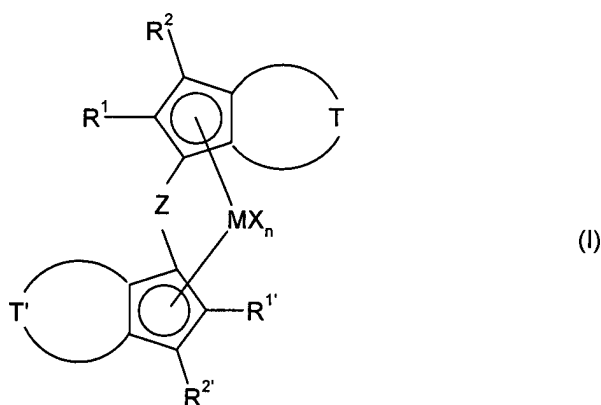
[0025] Geeignete Komponenten der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen sind beispielsweise Ziegler-Natta-Katalysatoren. Ziegler-Natta-Katalysatoren bestehen in der Regel aus einer titan- oder vanadiumhaltigen Feststoffkomponente, für deren Herstellung neben Titan- oder Vanadiumverbindungen häufig auch anorganische oder polymere feinteilige Träger, Verbindungen des Magnesiums, Halogenverbindungen und Elektronendonorenverbindungen eingesetzt werden. Unter Ziegler-Natta-Katalysatoren sollen hier auch solche verstanden werden, die in der Literatur als Ziegler-Katalysatoren bezeichnet werden.

[0026] Weitere geeignete Komponenten der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen sind Phillips-Katalysatoren. Phillips-Katalysatoren werden gewöhnlicherweise durch Aufbringen einer Chromverbindung auf einen anorganischen Träger und dessen anschließende Kalzinierung bei Temperaturen von 350 bis 950°C hergestellt, wobei in niedrigeren Wertigkeiten als sechs vorliegendes Chrom in den sechswertigen Zustand überführt wird. Neben Chrom können auch weitere Elemente, wie Mg, Ca, B, Al, P, Ti, V, Zr und/oder Zn auf den Träger aufgebracht werden oder Bestandteil des Trägers sein. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Ti, Zr oder Zn. Es sei betont, dass auch Kombinationen der oben genannten Elemente erfindungsgemäß möglich sind. Die Katalysatorvorstufe kann ferner vor oder während der Kalzinierung mit Fluorid dotiert werden. Als Träger für Phillips-Katalysatoren, die im übrigen dem Fachmann bekannt sind, sind Aluminiumoxid, Siliziumdioxid (Silicagel), Titandioxid, Zirkondioxid oder deren Mischoxide oder Cogeale oder Aluminiumphosphat zu nennen. Weitere geeignete Trägermaterialien können durch Modifizierung der Porenoberfläche z.B. mit Verbindungen der Elemente Bor, Aluminium, Silizium oder Phosphor erhalten werden. Besonders bevorzugt wird ein Silicagel oder ein Silica Cogel mit Oxiden von Mg, Ca, B, Al, P, Ti, V, Zr und/oder Zn, insbesondere Ti, Zr oder Zn verwendet. Bevorzugt sind sphärische oder granuläre Silicagele, wobei erstere auch sprühtrocknet sein können. Die aktivierten Chromkatalysatoren können anschließend vorpolymerisiert oder vorreduziert werden. Die Vorreduktion wird üblicherweise mit CO aber auch mit Wasserstoff im Aktivator bei Temperaturen von 250 bis 500°C, bevorzugt von 300 bis 400°C durchgeführt.

[0027] Insbesondere sind als Übergangsmetallhaltige Verbindungen, die als Komponenten der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen in Betracht kommen, solche geeignet, die als polymerisationsaktive Komponente von Single-Site-Katalysator-Systemen wirken. Hierbei handelt es sich um alle organische Gruppen enthaltenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden, die nach Reaktion mit Cokatalysatoren und gegebenenfalls Organometallverbindungen für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise sind dies Verbindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähliger Ligand über Sigma- oder Pi-Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Übergangsmetallverbindungen beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

[0028] Geeignete polymerisationsaktive Komponenten von Single-Site-Katalysator-Systemen sind insbesondere Übergangsmetallverbindungen mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, wobei die mit zwei Cyclopentadienyltyp-Liganden gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden.

[0029] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Katalysatorzusammensetzungen enthaltend Single-Site-Katalysator-Systeme auf Basis von Metallocenverbindungen der nachstehenden allgemeinen Formel (I),



worin

R^1 , $R^{1'}$ gleich oder verschieden sind und einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten, R^2 , $R^{2'}$ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

T , T' gleich oder verschieden sind und eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellen, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring jeweils mindestens ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei T und T' innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se oder Te enthalten können,

Z eine Brücke zwischen den beiden substituierten Cyclopentadienylliganden ist, die aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe besteht,

M ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verknüpft sein können, und

n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist.

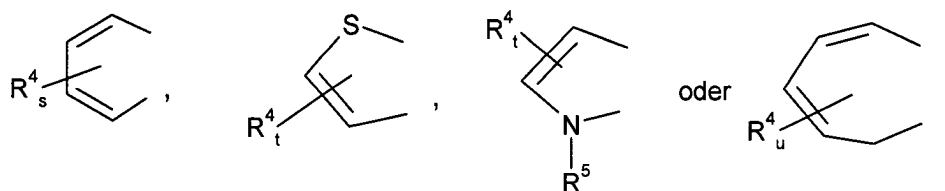
[0030] Die Reste R^1 und $R^{1'}$ sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, ein gesättigter Heterocyclus mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit jeweils mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der hetero-aromatische Rest mit weiteren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei R^3 ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, wie beispielsweise C_1 - C_{10} -, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{15} -, vorzugsweise C_6 - C_{10} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, und mehrere Reste R^3 gleich oder verschieden sein können.

[0031] Bevorzugt sind R^1 und $R^{1'}$ gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C_1 - C_{10} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl oder n-Octyl, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Isopropyl, insbesondere Methyl.

[0032] Die Reste R^2 und $R^{2'}$ sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, ein gesättigter Heterocyclus mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit jeweils mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R^3 , wie oben definiert, substituiert sein kann, und mehrere Reste R^3 gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt sind R^2 und $R^{2'}$ gleich Wasserstoff.

[0033] T und T' sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stellen jeweils eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen dar, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring mindestens ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12, insbesondere 5 bis 7 Atomen aufweist, wobei T und T' innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se oder Te, bevorzugt Si, N, O oder S, insbesondere S oder N enthalten können.

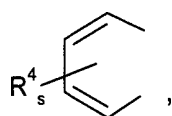
[0034] Beispiele für bevorzugte zweibindige organische Gruppen T oder T' sind



besonders bevorzugt



und insbesondere



worin

R^4 gleich oder verschieden sind und einen organischen Rest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise cyclische, verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_8 -Alkylreste, C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylreste, C_6 - C_{22} -, vorzugsweise C_6 - C_{10} -Arylreste, Alkylaryl- oder Arylalkylreste mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können, bedeuten oder die Reste R^4 stehen für substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte, insbesondere aromatische heterocyclische Reste mit 2 bis 40, insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Heteroatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus O, N, S und P, insbesondere O, N und S enthalten,

R^5 gleich Wasserstoff ist oder wie R^4 definiert ist,

oder jeweils zwei benachbarte Reste R^4 oder R^4 mit R^5 bilden zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te, insbesondere N oder S enthalten kann,

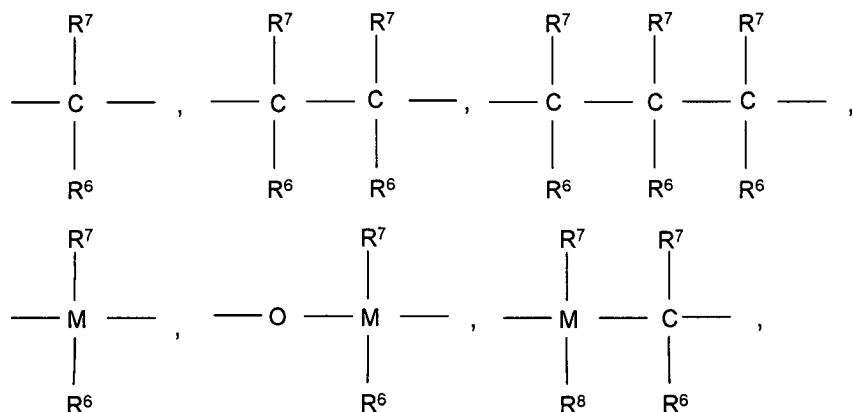
s gleich oder verschieden ist und eine natürliche Zahl von 0 bis 4, insbesondere 0 bis 3 ist,

t gleich oder verschieden ist und eine natürliche Zahl von 0 bis 2, insbesondere 1 oder 2 ist, und

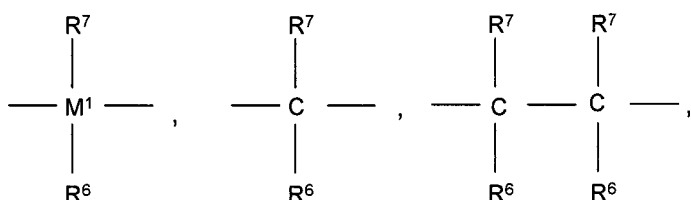
u gleich oder verschieden ist und eine natürliche Zahl von 0 bis 6, insbesondere 1 ist.

Z ist eine Brücke zwischen den beiden substituierten Cyclopentadienyl-Ringen, die aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe besteht.

[0035] Beispiele für Z sind:



$-B(R^6)-$, $-B(NR^6R^7)-$, $-Al(R^6)-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S((O)_2)-$, $-N(R^6)-$, $-C(O)-$, $-P(R^6)-$ oder $-P(O)(R^6)-$, insbesondere



wobei

M¹ Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium oder Germanium, besonders bevorzugt Silicium ist, und R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C₁-C₁₀-, bevorzugt C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, bevorzugt C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₇-C₁₅-Alkylaryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, bevorzugt C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden.

[0036] Bevorzugte Ausführungsformen für Z sind die Brücken Dimethylsilandiyl, Methylphenylsilandiyl, Diphenylsilandiyl, Methyl-tert.-butyl-silandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethyliden, Phenylmethylmethyliden oder Diphenylmethyliden, insbesondere Dimethylsilandiyl, Diphenylsilandiyl und Ethyliden.

[0037] Besonders bevorzugt bedeutet Z eine substituierte Silylengruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Ethylengruppe, bevorzugt eine substituierte Silylengruppe wie beispielsweise Dimethylsilandiyl, Methylphenylsilandiyl, Methyl-tert.-butyl-silandiyl oder Diphenylsilandiyl und insbesondere Dimethylsilandiyl.

[0038] M ist ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden, bevorzugt ein Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente wie Titan, Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium oder Hafnium, insbesondere Zirkonium.

[0039] Die Reste X sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten einen organischen oder anorganischen Rest, wobei zwei Reste X auch miteinander verknüpft sein können. Insbesondere steht X für Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, Wasserstoff, C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₂₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenyl, C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₆-C₁₀-Aryl, eine Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, -OR^d oder -NR^dR^e, vorzugsweise -OR^d oder -NHR^d, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können, vorzugsweise zwei Reste -OR^d, die insbesondere für einen substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Di-2-phenolat-Rest stehen. Zwei Reste X können ferner für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden stehen, insbesondere einen 1,3-Dienliganden. Die Reste R^d und R^e stehen für C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₅-, vorzugsweise C₆-C₁₀-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest und R^e steht auch für Wasserstoff. Ganz besonders bevorzugt ist X gleich Chlor oder Methyl, insbesondere gleich Chlor.

[0040] Der Index n ist gleich 0, 1, 2 oder 3, wobei üblicherweise n+2 der Oxidationszahl von M entspricht, und n ist für die Elemente der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente üblicherweise bevorzugt gleich 2. In dem Fall, dass M gleich Chrom ist, ist n bevorzugt gleich 0 oder 1, insbesondere gleich 0.

[0041] Weiterhin sind die Substituenten gemäß der vorliegenden Erfindung, soweit nicht weiter eingeschränkt, wie folgt definiert:

Der Begriff "organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise C₁-C₄₀-Alkylreste, C₁-C₁₀-Fluoralkylreste, C₁-C₁₂-Alkoxyreste, gesättigte C₃-C₂₀-heterocyclische Reste, C₆-C₄₀-Arylreste, C₂-C₄₀-heteroaromatische Reste, C₆-C₁₀-Fluorarylreste, C₆-C₁₀-Aryloxyreste, C₃-C₁₈-Trialkylsilylreste, C₂-C₂₀-Alkenylreste, C₂-C₂₀-Alkynylreste, C₇-C₄₀-Arylalkylreste oder C₈-C₄₀-Arylalkenylreste. Ein organischer Rest leitet sich jeweils von einer organischen Verbindung ab. So leiten sich von der organischen Verbindung Methanol prinzipiell drei verschiedene organische Reste mit einem Kohlenstoffatom ab, nämlich Methyl (H₃C-), Methoxy (H₃C-O-) und Hydroxymethyl (HOC(H₂)-).

[0042] Der Begriff "Alkyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch cyclisch sein können. Bevorzugt ist ein C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,

Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, Isohexyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

[0043] Der Begriff "Alkenyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer, ggf. auch mehreren C-C-Doppelbindungen, die kumuliert oder alterniert sein können.

[0044] Der Begriff „gesättigter heterocyclischer Rest“, wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise mono- oder polycyclische, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome, CH-Gruppen und/oder CH₂-Gruppen durch Heteroatome vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S, N und P ersetzt sind. Bevorzugte Beispiele für substituierte oder unsubstituierte gesättigte heterocyclische Reste sind Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Piperidyl, Piperazinyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranlyl, Tetrahydrothiophenyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und/oder tert-Butylresten substituierte Derivate davon.

[0045] Der Begriff "Aryl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische und gegebenenfalls auch kondensierte polyaromatische Kohlenwasserstoffreste, die gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein können. Bevorzugte Beispiele für substituierte und unsubstituierte Arylreste sind insbesondere Phenyl, Pentafluorphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-n-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 9-Anthryl, 9-Phenanthryl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butylphenyl oder 4-Trifluormethylphenyl.

[0046] Der Begriff "heteroaromatischer Rest", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffreste, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Kombinationen davon ersetzt sind. Diese können wie die Arylreste gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Beispiele sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und/oder tert-Butylresten substituierte Derivate davon.

[0047] Der Begriff "Arylalkyl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise arylhaltige Substituenten, deren Arylrest über eine Alkylkette mit dem entsprechenden Rest des Moleküls verknüpft ist. Bevorzugte Beispiele sind Benzyl, substituiertes Benzyl, Phenethyl, substituiertes Phenethyl und dergleichen.

[0048] Mit Fluoralkyl und Fluoraryl ist gemeint, dass mindestens ein, bevorzugt mehrere und maximal alle Wasserstoffatome des entsprechenden Substituenten durch Fluoratome ausgetauscht sind. Beispiele erfindungsgemäß bevorzugter fluorhaltiger Substituenten sind Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluoethyl, Pentafluorphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Perfluor-tert-Butylphenyl und dergleichen.

[0049] Die Synthese der Metallocene der Formel (I) ist prinzipiell bekannt und kann beispielsweise analog zu den in EP-A 574 597 oder EP-A 704 454 geschriebenen Methoden durchgeführt werden.

[0050] Üblicherweise wird eine geeignete Übergangsmetallquelle, z.B. Zirkoniumtetrachlorid, mit den gewünschten Liganden, z.B. zwei Äquivalenten Cyclopentadienylligand in Form dessen Lithiumsalzes, umgesetzt. Zur Synthese von ansa-Metallocenen, das heißt Metallocenen mit einem verbrückten Biscyclopentadienylliganden, werden zunächst die gewünschten Cyclopentadienylreste miteinander verknüpft und anschließend, üblicherweise nach vorheriger Deprotonierung, mit der Übergangsmetallquelle umgesetzt. In WO 2001/48034 oder WO 2003/045964 werden beispielsweise die Synthesen von verbrückten Biscyclopentadienyl-Metallocenen mit zwei verschiedenen Cyclopentadienylresten beschrieben.

[0051] Beispiele für geeignete Metallocenverbindungen sind
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid

Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-i-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2,7-dimethyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[p-trifluormethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[3',5'-dimethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[3',5'-bis-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[1'-naphthyl]indenyl)zirkoniumdichlorid und
 Ethylen(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)2-isopropyl 4-(1-naphtyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapentenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert. butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4-(1-naphtyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert. butyl-phenyl)-)-tetrahydro-s-indacenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phenyl-tetrahydro-s-indacenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid oder
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-tetrahydro-s-indacenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid oder
 Mischungen derselben,
 sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochloromono(alkylaryloxy)- und Di-(alkylaryloxy)zirkoniumverbindungen.

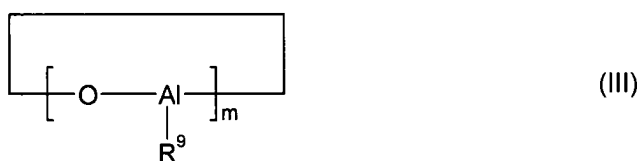
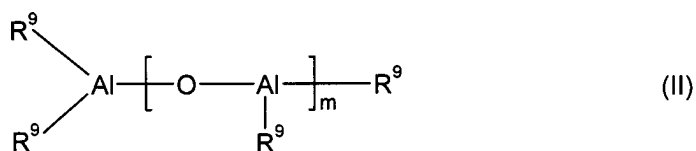
[0052] Es ist auch möglich, Mischungen verschiedener Metallocenverbindungen oder Mischungen von Metallocenverbindungen mit anderen polymerisationsaktiven Komponenten von Single-Site-Katalysator-Systemen.

men als Komponenten von Single-Site-Katalysator-Systemen einzusetzen. In bevorzugten Single-Site-Katalysator-Systemen wird jedoch nur eine Metallocenverbindung als Übergangsmetallhaltige Verbindung verwendet.

[0053] Die in den erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen bevorzugt eingesetzten Single-Site-Katalysator-Systeme, beispielsweise auf Basis von Metallocenverbindungen, enthalten in der Regel weiterhin als Cokatalysatoren kationenbildende Verbindungen. Geeignet sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation. Beispiele sind hierfür Tris(pentafluorophenyl)boran, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Salze des N,N-Dimethylaniliniums.

[0054] Ebenfalls geeignet als kationmionenbildende Verbindungen und damit als Cokatalysatoren sind Alumoxanverbindungen. Diese werden üblicherweise durch Umsetzung von Trialkylaluminium mit Wasser hergestellt und liegen in der Regel als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle oder unterschiedlich großer Käfigmoleküle vor.

[0055] Als Verbindungen vom Typ der Alumoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090 beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind die in der Literatur häufig als offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (II) oder (III) beschriebenen Verbindungen,



wobei

R^9 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl- oder Iso- oder n-Butylgruppe und insbesondere eine Methylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

[0056] Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Alkylaluminiumverbindungen mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so dass m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

[0057] Weiterhin können anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (II) oder (III) auch modifizierte Alumoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

[0058] Bei den in den erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen bevorzugt eingesetzten Single-Site-Katalysator-Systemen handelt es sich bevorzugt um geträgerte Single-Site-Katalysatorsysteme, bei denen die als polymerisationsaktive Komponenten von Single-Site-Katalysator-Systemen wirkenden Übergangsmetallverbindungen auf einen Feststoff aufgebracht sind. Geeignete Träger zur Herstellung solcher Katalysatorfeststoffe sind beispielsweise inerte poröse organische Feststoffe wie feinteilige Polymerpulver oder inerte poröse anorganische Feststoffe wie Talk, ein Schichtsilikat, oder anorganische Oxide, beispielsweise Kieselgel.

[0059] Als Träger geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt sind Oxide oder Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. ZrO_2 oder B_2O_3 . Bevorzugte Oxide sind Siliciumdioxid, insbesondere in Form eines Kieselgels oder einer pyrogenen

Kieselsäure, oder Aluminiumoxid. Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.

[0060] Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche bestimmt durch Stickstoff-Adsorption im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 50 bis 500 m²/g und insbesondere von 200 bis 400 m²/g und ein Porenvolumen bestimmt durch Quecksilber-Porosimetrie im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g, bevorzugt von 0,5 bis 3,5 ml/g und insbesondere von 0,8 bis 3,0 ml/g auf. Die mittlere Partikelgröße der feinteiligen Träger bestimmt durch Coulter-Counter-Analyse als volumenbezogener Mittelwert (Medianwert) liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 500 µm, bevorzugt von 5 bis 350 µm und insbesondere von 10 bis 100 µm.

[0061] Die Träger können auch einer thermischen Behandlung, z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser, unterzogen werden.

[0062] Darüber hinaus können bei der Herstellung der Katalysatorteststoffe der geträgerten Single-Site-Katalysator-Systeme auch weitere Einsatzstoffe wie metallorganische Verbindungen der Metalle der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems, beispielsweise n-Butyllithium oder Aluminiumalkyle, oder wie Lewis-Basen, beispielsweise Amine, zugegeben werden.

[0063] Die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen können auch mehrere verschiedene der oben beschriebenen Übergangsmetallhaltigen Verbindungen enthalten.

[0064] Die die pulverförmigen Feststoffen enthaltenden Katalysatorzusammensetzung eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte C₂-C₁₂-1-Alkene, insbesondere lineare C₂-C₁₀-1-Alkene wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C₂-C₁₀-1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol.

[0065] Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclodecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.

[0066] Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden.

[0067] Insbesondere lassen sich die Katalysatorzusammensetzungen zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt C₃-C₈- α -Olefine, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethylen und/oder 1-Buten.

[0068] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Polymerisation von Olefinen mit Katalysatorzusammensetzungen enthaltend die erfindungsgemäßen pulverförmigen Feststoffe. Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Suspensionsverfahren, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, oder Gasphasenverfahren, insbesondere gerührte Gasphasenverfahren, Gasphasenwirbelschichtverfahren oder Polymerisationen in Mehrzonenreaktoren, in Betracht.

[0069] Die Polymerisation kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,05 bis 300 MPa durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 100°C, und Drücke im Bereich von 0,5 bis 10 MPa, insbesondere von 1,5 bis 7 MPa. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Es können bei der Polymerisation auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mit verwendet werden.

[0070] Bei den erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren kann es sich um Gasphasenpolymerisationen

handeln. Hierbei kommen gerührte Gasphasenverfahren, insbesondere solche mit gerührten Gasphasenreaktoren, in denen das pulverförmige Reaktionsbett durch einen vertikalen Rührer in Bewegung gehalten wird, in Betracht. Das Reaktionsbett besteht dabei im Allgemeinen aus dem Polymerisat, das im jeweiligen Reaktor polymerisiert wird. Bevorzugt erfolgt das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor, bei dem das im Kreis geführte Reaktorgas dem unteren Ende eines Reaktors zugeführt und an dessen oberen Ende wieder entnommen wird. Bei der Anwendung für die Polymerisation von α -Olefinen handelt es sich bei dem im Kreis geführten Reaktorgas üblicherweise um eine Mischung aus dem zu polymerisierenden α -Olefin, gewünschtenfalls einem Molekulargewichtsregler wie Wasserstoff und Inertgasen wie Stickstoff und/oder niederen Alkanen wie Ethan, Propan, Butan, Pentan oder Hexan. Bevorzugt ist die Verwendung von Propan, optional in Kombination mit weiteren niederen Alkanen. Die Geschwindigkeit des Reaktorgases muss ausreichend hoch sein, um zum einen das im Rohr befindliche, als Polymerisationszone dienende, durchmischte Schüttgutbett aus kleinteiligem Polymerisat aufzuwirbeln und zum anderen die Polymerisationswärme wirksam abzuführen (non-condensed mode). Die Polymerisation kann auch in der so genannten condensed oder supercondensed Fahrweise durchgeführt werden, bei dem ein Teil des Kreisgases unter den Taupunkt gekühlt und als Zwei-Phasen-Gemisch in den Reaktor zurückgeführt wird, um zusätzlich die Verdampfungsenthalpie zur Kühlung des Reaktionsgases zu verwenden.

[0071] In Gasphasenwirbelschichtreaktoren empfiehlt es sich, bei Drücken von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 8 und insbesondere 1,0 bis 3 MPa zu arbeiten. Außerdem richtet sich die Kühlkapazität nach der Temperatur, bei welcher die (Co)Polymerisation in dem Wirbelbett durchgeführt wird. Für das Verfahren ist es vorteilhaft, bei Temperaturen von 30 bis 160°C zu arbeiten, besonders bevorzugt von 65 bis 125 °C, wobei für Copolymere höherer Dichte vorzugsweise Temperaturen im oberen Teil dieses Bereichs, für Copolymere niedrigerer Dichte vorzugsweise Temperaturen im unteren Teil dieses Bereichs eingestellt werden.

[0072] Des weiteren kann für eine Polymerisation aus der Gasphase ein so genannter Multizonenreaktor eingesetzt werden, bei dem zwei Polymerisationszonen miteinander verknüpft sind und das Polymer abwechselnd, mehrfach durch diese zwei Zonen geleitet wird, wobei die beiden Zonen auch unterschiedliche Polymerisationsbedingungen besitzen können. Eine derartiger Reaktor ist beispielsweise in der WO 97/04015 und der WO 00/02929 beschrieben.

[0073] Die erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren können auch bevorzugt als Suspensionspolymerisationen durchgeführt werden. Üblicherweise eingesetzte Suspensionsmittel sind beispielsweise inerte Kohlenwasserstoffe wie iso-Butan oder Gemische von Kohlenwasserstoffen oder aber die Monomere selbst. Die Suspensionspolymerisationstemperaturen liegen üblicherweise im Bereich von -20 bis 115°C und die Drücke im Bereich von 0,1 bis 10 MPa. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%. Es kann sowohl diskontinuierlich, z.B. in Rührautoklaven, als auch kontinuierlich, z.B. in Rohrreaktoren, bevorzugt in Schleifenreaktoren, gearbeitet werden. Insbesondere kann nach dem Phillips-PF-Verfahren, wie in der US-A 3 242 150 und US-A 3 248 179 beschrieben, gearbeitet werden.

[0074] Insbesondere bevorzugt ist die Suspensionspolymerisation in flüssigem Propylen als Suspensionsmittel. Hierbei erfolgt die Polymerisation bevorzugt in einem oder mehreren als Kaskade angeordneten Schleifenreaktoren, wobei sich daran eine Gasphasenpolymerisation, insbesondere in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor, anschließen kann.

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform der Suspensionspolymerisation wird zunächst eine kontinuierliche Vorpolymerisation des Katalysators in einem Schleifenreaktor in einem flüssigen Medium durchgeführt. Als flüssiges Medium können ein oder mehrere flüssige Monomere verwendet werden. Es können jedoch auch beliebige als Monomere dienende Olefinen in Kombination mit einem inerten flüssigen Kohlenwasserstoff eingesetzt werden. Dieser Kohlenwasserstoff kann entweder aromatischer oder aliphatischer Natur sein. Falls ein flüssiger Kohlenwasserstoff eingesetzt wird, beträgt dessen Anteil üblicherweise von 0,1 bis 90 Gew.-% und bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%. Vorzugsweise wird als flüssiges Medium für die Vorpolymerisation das Suspensionsmittel der Suspensionspolymerisation, insbesondere flüssiges Propylen, eingesetzt.

[0076] Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Feststoffe weisen den Vorteil auf, dass sie es bei der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation von Olefinen ermöglichen, mit hoher Katalysatorproduktivität und ohne Bildung von Agglomeraten oder Belägen im Reaktor Polyolefine herzustellen, die eine gute Eigenschaftskombination und insbesondere hervorragende Folieneigenschaften und eine gute Eignung zur Herstellung von Faserprodukten aufweisen. Weiterhin ermöglichen sie es auch, den Einfluss von Schwankungen der Zusammensetzungen der Einsatzstoffe, insbesondere im Hinblick auf Art und Konzentration an Katalysatorgiften, auf die Eigenschaften von Katalysatoren und die Eigenschaften der damit hergestellten Polyolefine zu minimieren.

Beispiele

[0077] Zur Charakterisierung der Proben wurde folgende Prüfung durchgeführt:

Bestimmung des Druckanstiegs bei der Schmelzefiltration zur Untersuchung des Schmelzefiltrationsverhaltens:

[0078] Die Bestimmung des Druckanstiegs bei der Schmelzefiltration erfolgte durch Extrusion des Polypropylens in einem Standard-Laborextruder (3-Zonenschnecke) bei 265°C durch eine einen Durchmesser von 30 mm aufweisende Metallfilterrönde mit Stützgewebe mit einer Maschenweite von 5 µm bei einer Durchsatzrate von 2 kg/h. Der Druckanstieg wurde dabei für 1 Stunde bei konstanter Durchsatzrate über die Zeit aufgenommen.

Beispiel 1

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

[0079] In einem inertisierten Schlenkkolben wurden 6,6 g eines 8 Stunden bei 180°C und einem Druck von 100 Pa getrockneten Kieselgels (Sylopol® 948, Fa. Grace) in 30 ml gereinigtem Toluol suspendiert. Anschließend wurden über eine Zeitdauer von 30 min 16,0 ml einer 4,75 M Lösung von Methylalumoxan (MAO) in Toluol unter Rühren so zugegeben, dass eine Innentemperatur von 15°C nicht überschritten wurde. Es wurde anschließend zwei Stunden bei 20°C gerührt, der Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Toluol gewaschen und im Stickstoffstrom bis zur Rieselfähigkeit getrocknet.

[0080] Das so mit MAO vorbehandelte Kieselgel wurde in einem inertisierten Schlenkkolben in 40 ml getrocknetem Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 190 mg rac-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkondichlorid zugegeben und es wurde zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert, zweimal mit 30 ml Toluol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Man erhielt 9,7 g eines leuchtend orangen, frei fließenden Pulvers.

b) Trägerfixierung des Metallalkyls

[0081] 10 g Aerosil® 380 (Fa. Degussa) wurden 8 Stunden bei 150°C und einem Druck von 100 Pa getrocknet und anschließend bei 20°C in 360 ml gereinigtem Heptan suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 15 ml einer 2 M Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan so zugetropft, dass eine Innentemperatur von 25°C nicht überschritten wurde. Nach zwei Stunden Rühren bei 20°C wurde der Feststoff abfiltriert, zweimal mit jeweils 240 ml Heptan gewaschen und anschließend im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt 12 g eines weißen Pulvers.

Elementaranalyse: Si: 39,0 Gew.-%; Al: 3,1 Gew.-%

c) Polymerisation

[0082] In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 1 l-Reaktor wurden 3,5 g des in Beispiel 1b) hergestellten trägerfixierten Metallalkyls vorgelegt. Es wurden 350 g flüssiges Propylen zudosiert und anschließend 51 mg des in Beispiel 1a) hergestellten Katalysatorfeststoffs über eine Schleuse mit Stickstoff hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Die Polymerisation wurde durch Ablassen des restlichen Propylens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 179 g eines feinkörnigen Polypropylens von hervorragender Morphologie erhalten (Produktivität: 3500 g PP/g Katalysatorfeststoff). Die anschließende Inspektion des Reaktor zeigte keinerlei Beläge an Wänden und Rührer.

Vergleichsbeispiel A

[0083] In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 1 l-Reaktor wurden 2 ml einer 2 M Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan (=4 mmol Triisobutylaluminium) vorgelegt. Es wurden 350 g flüssiges Propylen zudosiert und anschließend 39 mg des in Beispiel 1a) hergestellten Katalysatorfeststoffs über eine Schleuse mit Stickstoff hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Die Polymerisation wurde durch Ablassen des restlichen Propylens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 195 g Polypropylengrieß erhalten (Produktivität: 5000 g PP/g Katalysatorfeststoff). Die anschließende Inspektion zeigte starke Beläge an Wand und

Rührer des Reaktors sowie Brocken im Polypropylengrieß.

Vergleichsbeispiel B

[0084] Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel A, jedoch wurde keine Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan vorgelegt. Es fand keine Polymerisation statt (Produktivität: 0 g PP/g Katalysatorfeststoff).

Beispiel 2

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

[0085] 3 kg Kieselgel (Sylopol® 948, Fa. Grace) wurden in einem Prozessfilter vorgelegt und in 15 l Toluol suspendiert. Unter Rühren wurden 7 l einer 30 gew.-%igen Lösung von MAO in Toluol (Fa. Albemarle) so zudosiert, dass eine Innentemperatur von 35°C nicht überschritten wurde. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei niedrigerer Umdrehungsgeschwindigkeit wurde die Suspension filtriert, zunächst unter Normaldruck, anschließend bei einem Stickstoffüberdruck von 0,3 MPa. Es wurde ein toluolfeuchter Filterkuchen aus mit MAO vorbehandeltem Kieselgel erhalten. Gleichzeitig wurden in einem zweiten Rührbehälter 10 l Toluol, 2 l der 30 gew.-%igen Lösung von MAO in Toluol und 92,3 g rac-Dimethylsilandiylobis(2-methyl-4,5-benzindanyl)zirkondichlorid gemischt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wurde zu dem mit MAO vorbehandelten Kieselgel in den Prozessfilter gegeben und damit der Filterkuchen überschichtet. Anschließend wurde der Ablauf des Prozessfilters geöffnet, so dass die Metallocen-MAO-Lösung langsam in den Filterkuchen eindringen konnte. Als keine Flüssigkeit mehr aus dem Prozessfilter abließ, wurde der Ablauf wieder geschlossen, der Filterkuchen 15 min gerührt und eine Stunde abgewartet. Anschließend wurde mit einem Stickstoffüberdruck von 0,3 MPa das restliche Lösungsmittel aus dem Filterkuchen herausgedrückt, der Filterkuchen zweimal mit je 15 l Heptan gewaschen und der Feststoff im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet.

[0086] Der erhaltene Katalysatorfeststoff wurde so in einer Mischung aus Weißöl und Vaseline im Gewichtsverhältnis 80 : 20 suspendiert, dass man eine Konzentration von 200 g Katalysator pro Liter Öl/Fett-Paste erhielt.

b) Trägerfixierung des Metallalkyls

[0087] In einem Prozessfilter wurden 20 kg Aerosil® 380 (Fa. Degussa) in 300 l Toluol suspendiert. Die Suspension wurde bis zum Siedepunkt erwärmt. Zum Entfernen des physisorbierten Wassers wurden 50 l Toluol abdestilliert, 50 l Toluol nachdosiert und wiederum 50 l Toluol abdestilliert. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, abfiltriert, der Filterkuchen zweimal mit je 350 l Heptan gewaschen und dann in 350 l Heptan resuspendiert. Zu dieser Suspension wurden 28 kg einer 50 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan so zugegeben, dass eine Innentemperatur von 30°C nicht überschritten wurde. Nach weiteren 2 Stunden Rühren wurde abfiltriert, der Filterkuchen zweimal mit jeweils 350 l Heptan gewaschen und anschließend solange mit einem Stickstoffüberdruck von 0,2 MPa das restliche Lösungsmittel aus dem Filterkuchen herausgedrückt, bis keine Flüssigkeit mehr abließ. Danach wurden 32 kg Weißöl zugegeben und die resultierende Suspension in ein Fass abgelassen.

[0088] Die erhaltene Suspension wies einen Feststoffgehalt von 125 g pro Kilogramm Suspension auf.

c) Polymerisation

[0089] Die Polymerisation wurde in einem 1 m³-Schleifenreaktor mit einem vorgeschalteten, ebenfalls als Schleifenreaktor ausgebildeten Vorpolymerisationsreaktor unter Verwendung von flüssigem Propylen als Suspensionsmittel durchgeführt. Die Polymerisation erfolgte bei 70°C und einem Druck von 39 MPa. Zur Polymerisation wurden in den Schleifenreaktor kontinuierlich 300 kg/h Propylen eingetragen. Das erhaltene Polymer wurde aus dem Schleifenreaktor ausgetragen, von nicht verbrauchtem Monomer abgetrennt und getrocknet.

[0090] Die Zugabe der Feststoffe erfolgte in den Vorpolymerisationsreaktor über ein Verdünnungsgefäß, in das kontinuierlich 250 ml pro Stunde der in Beispiel 2a) hergestellten Paste aus Katalysatorfeststoff in einer Öl/Fett-Mischung und 5 kg pro Stunde flüssigem Propan gegeben wurde. Gleichzeitig wurden kontinuierlich 400 g pro Stunde der in Beispiel 2b) hergestellten Suspension ebenfalls in das Verdünnungsgefäß gegeben. Die mittlere Verweilzeit des Katalysatorfeststoffs im Vorpolymerisationsreaktor (bestimmt aus dem Verhältnis von Reaktorvolumen zu Austrag) betrug 8 Minuten. Die den vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff enthaltende Suspension wurde dann kontinuierlich in den Schleifenreaktor eingetragen. Bei der Polymerisation wurde Po-

lypropylen mit einer durchschnittlichen Produktivität von 5500 g PP/g Katalysatorfeststoff erhalten.

[0091] Nach einer Betriebsdauer von 5 Tagen wurde die Polymerisation abgebrochen, Schleifenreaktor und Vorpolymerisationsreaktor wurden inspiziert und es wurde festgestellt, dass weder im Schleifenreaktor noch im Vorpolymerisationsreaktor Wandbeläge zu beobachten waren.

[0092] Bei der Untersuchung des Schmelzefiltrationsverhaltens ergab sich ein Druckanstieg von 0,3 MPa pro kg PP.

Vergleichsbeispiel C

[0093] Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurden bei der Polymerisation kontinuierlich 210 ml pro Stunde der in Beispiel 2a) hergestellten Paste aus Katalysatorfeststoff in einer Öl/Fett-Mischung zugegeben und anstelle der in Beispiel 2b) hergestellten Suspension des trägerfixierten Metallalkyls wurden pro Stunde 25 g Triisobutylaluminium in das Verdünnungsgefäß gegeben.

[0094] Bei der Polymerisation wurde Polypropylen mit einer durchschnittlichen Produktivität von 6500 g PP/g Katalysatorfeststoff erhalten.

[0095] Nach einer Betriebsdauer von 5 Tagen wurde die Polymerisation abgebrochen, Schleifenreaktor und Vorpolymerisationsreaktor wurden inspiziert und es wurde festgestellt, dass sowohl im Schleifenreaktor als auch im Vorpolymerisationsreaktor die Wände des Reaktors mit starken Beläge bedeckt waren.

[0096] Bei der Untersuchung des Schmelzefiltrationsverhaltens ergab sich ein Druckanstieg von 0,4 MPa pro kg PP.

Vergleichsbeispiel D

[0097] Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurde kein Metallalkyl, werde in trägerfixierter noch in flüssiger Form, in das Verdünnungsgefäß gegeben und es wurden kontinuierlich 420 ml pro Stunde der in Beispiel 2a) hergestellten Paste aus Katalysatorfeststoff in einer Öl/Fett-Mischung zugegeben.

[0098] Bei der Polymerisation wurde Polypropylen mit einer durchschnittlichen Produktivität von 3300 g PP/g Katalysatorfeststoff erhalten.

[0099] Nach einer Betriebsdauer von 5 Tagen wurde die Polymerisation abgebrochen, Schleifenreaktor und Vorpolymerisationsreaktor wurden inspiziert und es wurde festgestellt, dass weder im Schleifenreaktor noch im Vorpolymerisationsreaktor Wandbeläge zu beobachten waren.

[0100] Bei der Untersuchung des Schmelzefiltrationsverhaltens ergab sich ein Druckanstieg von 0,8 MPa pro kg PP.

[0101] Der Vergleich von Beispiel 2 mit den Vergleichsbeispielen C und D zeigt, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen trägerfixierten Metallalkyle ein Polypropylen mit guten Eigenschaften hinsichtlich der Schmelzefiltrierbarkeit ohne Auftreten von Belägen an den Reaktorwänden und mit annähernd der Katalysatorproduktivität, die bei Einsatz einer Metallalkyl-Lösung erzielt wurde, erhältlich ist, wobei allerdings bei Einsatz der Metallalkyl-Lösung die starken Wandbeläge einen dauerhaften Betrieb unmöglich machen würden.

Patentansprüche

1. Pulverförmige Feststoffe, erhältlich durch Umsetzen einer Metallalkylverbindung eines zwei- oder höherwertigen Metalls und eines feinteiligen Trägers, der an der Oberfläche funktionelle Gruppen trägt, die eine chemische Bindung zwischen dem Metallatom der Metallalkylverbindung und der Oberfläche des Trägers bewerkstelligen können, wobei die Partikel des feinteiligen Trägers Teilchendurchmesser von weniger als 1000 nm aufweisen und bei einer einmaligen Extraktion des pulverförmigen Feststoffs bei 50°C mit mindestens 20 ml Heptan pro Gramm Feststoff weniger als 5 Gew.-% der Metallalkylverbindung extrahierbar sind.

2. Pulverförmige Feststoffe nach Anspruch 1, wobei als Trägermaterial eine pyrogene Kieselsäure eingesetzt wird.

3. Pulverförmige Feststoffe nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Gehalt des pulverförmigen Feststoffs an aus der Metallalkylverbindung stammendem Metall von 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt.

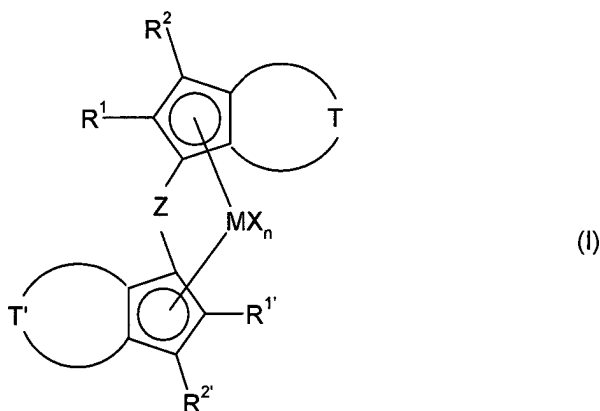
4. Verfahren zur Herstellung der pulverförmigen Feststoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man zunächst den Träger auf einen Wassergehalt von weniger als 3 Gew.-% trocknet, den so vorbehandelten Träger dann in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel mit der Metallalkylverbindung in Kontakt bringt, das Suspensionsmittel durch Filtration abtrennt und den Feststoff anschließend mindestens einmal mit einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel wäscht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man den Träger durch azeotrope Destillation mit einem Lösungsmittel, das mit Wasser ein Azeotrop bildet und nicht mit der Metallalkylverbindung reagiert, trocknet.

6. Katalysatorzusammensetzung zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallhaltige Verbindung und mindestens einen pulverförmigen Feststoff nach den Ansprüchen 1 bis 3.

7. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 6, enthaltend als Übergangsmetallhaltige Verbindung einen Phillips-Katalysator, einen Ziegler-Natta-Katalysator oder eine als polymerisationsaktive Komponente von ungeträgerten oder geträgerten Single-Site-Katalysator-Systemen wirkende Übergangsmetallverbindung.

8. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 7, enthaltend als polymerisationsaktive Komponente der Single-Site-Katalysator-Systeme eine Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I),



worin

R^1 , $R^{1'}$ gleich oder verschieden sind und einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten, R^2 , $R^{2'}$ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

T , T' gleich oder verschieden sind und eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellen, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring jeweils mindestens ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei T und T' innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se oder Te enthalten können,

Z eine Brücke zwischen den beiden substituierten Cyclopentadienylliganden ist, die aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe besteht,

M ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verknüpft sein können, und

n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist.

9. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,05 bis 300 MPa, wobei die Polymerisation mit Katalysatorzusammensetzungen nach den Ansprüchen 6 bis 8 erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Polymerisation als Suspensionspolymerisation erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei es sich bei der Suspensionspolymerisation um eine Polymerisation

mit flüssigem Propylen als Suspensionsmittel handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen