



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 035 477 A1** 2007.02.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 035 477.7**

(22) Anmeldetag: **26.07.2005**

(43) Offenlegungstag: **01.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/00** (2006.01)

C08F 4/72 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

(71) Anmelder:

Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE

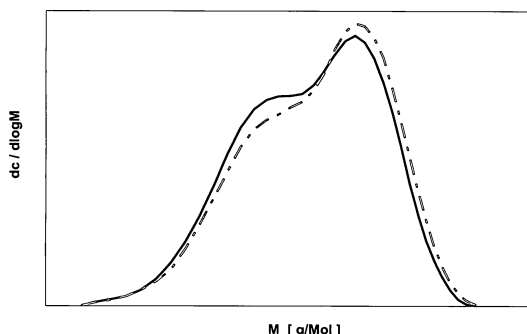
(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Steuerung der relativen Aktivität der unterschiedlichen aktiven Zentren von Hybridkatalysatoren**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Olefin-Polymerisaten, umfassend die Polymerisation mindestens eines α -Olefins in Gegenwart eines Hybridkatalysators zur Herstellung eines Polymers, das mindestens eine höhermolekulare und eine niedermolekulare Komponente aufweist, in Gegenwart von Wasser in einer Menge von 2 mol ppm bis 100 mol ppm und/oder Kohlendioxid in einer Menge von 2 mol ppm bis 100 mol ppm, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, um das Verhältnis der höhermolekularen zur niedermolekularen Komponente zu verändern. Hierdurch lässt sich das Verhältnis der höhermolekularen zur niedermolekularen Komponente selektiv steuern.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Polymerisation von Olefinen mit Hybridkatalysatoren sowie Verfahren zur Steuerung der relativen Aktivität der aktiven Zentren solcher Hybridkatalysatoren.

[0002] Zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils von Polyolefinen erweist es sich zunehmend als erforderlich, eine genaue Kontrolle über die molekulare Zusammensetzung der Polyolefine zu erlangen. Einen deutlichen Fortschritt in dieser Richtung ergab die Entwicklung der sogenannten Single-Site-Katalysatoren, bei denen nur noch eine Art katalytisch aktiver Zentren vorliegt. Die mit solchen Katalysatoren erhaltenen Polymere weisen eine relativ einheitliche Verteilung der Polymerketten in Hinblick auf die Molmasse, die Comonomerverteilung und gegebenenfalls die Stereoregularität auf. Für eine Vielzahl von Anwendungen ist es jedoch gerade nicht vorteilhaft, möglichst einheitliche Polymere einzusetzen.

[0003] Eine Möglichkeit, gezielt Polymere mit breiteren Verteilungen herzustellen, besteht darin, unterschiedliche, separat hergestellte, einheitliche Polymere miteinander zu mischen. Eine weitere, bei Polyolefinen auch im industriellen Maßstab häufig eingesetzte Möglichkeit liegt darin, die Polymere in einem mehrstufigen Polymerisationsprozess (Kaskade) zu erzeugen, wobei in den unterschiedlichen Stufen bei unterschiedlichen Bedingungen polymerisiert wird. Auch auf diese Weise gelingt es, gezielt Polymere mit breiteren Verteilungen bereitzustellen.

[0004] Im Hinblick auf wirtschaftliche Erwägungen und auch auf die breitere Verfügbarkeit solcher Reaktoren gibt es jedoch seit einiger Zeit Bestrebungen, Polymere mit breiteren Verteilungen auch in kontinuierlichen Verfahren mit einem einzelnen Reaktor herzustellen. Um zu diesem Ziel zu gelangen, werden im Stand der Technik häufig Katalysatormischungen oder Katalysatoren mit unterschiedlichen aktiven Zentren, sogenannte Hybridkatalysatoren, beschrieben. Bei Hybridkatalysatoren kann es sich um Katalysatoren handeln, die aktive Zentren verschiedener Klassen von Katalysatoren enthalten. So beschrieben beispielsweise WO 98/02247 und WO 01/48029 Hybridkatalysatoren enthaltend eine Ziegler- und eine Metallocen-Komponente, wobei in der vorliegenden Anmeldung der Ausdruck Ziegler-Katalysator auch die in der Literatur als Ziegler-Natta-Katalysatoren bezeichneten Katalysatoren einschließen soll. Das Dokument WO 00/35970 betrifft Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Katalysatoren, die Metallocen- und Chromoxid-Zentren enthalten. WO 99/46302 offenbart Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend stickstoffhaltige Übergangsmetallkomplexe und weitere Katalysatoren, beispielsweise Ziegler-, Chromoxid- oder Metallocen-Katalysatoren. Hybridkatalysatoren können jedoch auch Katalysatoren sein, die unterschiedliche Vertreter der gleichen Klasse von aktiven Zentren enthalten. So beschreibt beispielsweise WO 99/60032 Hybridkatalysatoren, die zwei unterschiedliche Metallocene enthalten und mit denen Polyolefine mit verbesserter Verarbeitbarkeit zugänglich werden. Üblicherweise enthalten solche bekannten Hybridkatalysatoren mindestens eine Komponente, die sich von einer Übergangsmetallkoordinationsverbindung ableitet.

[0005] Bei der kontinuierlichen Polymerisation von Olefinen mit Hybridkatalysatoren in einem einzelnen Reaktor besteht jedoch das Problem, dass die Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate nicht nur von den Polymerisationsbedingungen sondern wesentlich auch von dem Verhältnis der vorhandenen aktiven Zentren abhängen. Schwankungen in der Zusammensetzung unterschiedlicher Chargen eingesetzter Hybridkatalysatoren könnten somit zu unterschiedlichen Anteilen der von den einzelnen Katalysatorkomponenten gebildeten Polymerkomponenten führen. Auch durch Alterungsprozesse der Katalysatoren, insbesondere wenn eine der Komponenten empfindlicher ist als die andere(n), kann es selbst bei der Verwendung der gleichen Charge zu unterschiedlichen Produkten kommen. Auch können Schwankungen der Polymerisationsbedingungen die Aktivität der einzelnen Katalysatorkomponenten unterschiedlich beeinflussen, wodurch dann auch unterschiedliche Anteile der von den einzelnen Katalysatorkomponenten gebildeten Polymerkomponenten resultieren können. Somit besteht insbesondere bei Hybridkatalysatoren ein verstärktes Bedürfnis, Steuermöglichkeiten für die Zusammensetzung der gebildeten Polymere zu erhalten.

[0006] Zur Lösung dieses Problems sind verschiedene Ansätze verfolgt worden. So beschreiben die WO 00/50466 und WO 02/24768 Polymerisationsverfahren mit Hybridkatalysatoren, bei denen jeweils zwei unterschiedliche Hybridkatalysatoren in einen Reaktor dosiert werden, wobei die beiden Hybridkatalysatoren die gleichen Katalysatorkomponenten jedoch in unterschiedlichem Verhältnis enthalten. Das Verhältnis der gebildeten Polymerkomponenten zueinander kann dann durch Regelung des Verhältnisses der beiden Hybridkatalysatoren gesteuert werden. Allerdings ist es hierzu erforderlich, zwei unabhängige Dosiersysteme an einem Reaktor zu installieren und zueinander zu regeln sowie für alle produzierten Polymertypen jeweils zwei unterschiedliche Katalysatorfeststoffe herzustellen und bereitzuhalten.

[0007] Einen anderen Ansatz beschreibt die WO 02/090398, bei dem ein Hybridkatalysator und ein Hilfsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, Phosphiten, Acetylenen, Dienen, Thiophenen und Aluminiumalkylen eingesetzt wird, um einerseits die Molmasse der von den einzelnen aktiven Zentren gebildeten höhermolekularen und niedrigermolekularen Polymerkomponenten zueinander und andererseits das Verhältnis der Polymerkomponenten zueinander zu beeinflussen. Die Beeinflussung des Verhältnisses der Polymerkomponenten zueinander gelingt allerdings nur bei gleichzeitiger Veränderung der Molmasse der Komponenten. Dies hat den Nachteil, dass die höhermolekulare oder die niedrigermolekulare Komponente in unerwünschter Weise verändert wird und daher kaum vorhersagbare Resultate liefert.

[0008] Bemerkenswert ist weiterhin, dass Kohlendioxid gemäß WO 02/090398 nur einen geringen Effekt auf das Verhältnis der höhermolekularen zur niedrigermolekularen Komponente hat und daher ungeeignet erscheint.

[0009] Für Katalysatoren, die auf nur einem einzelnen Metallocenkomplex basieren, ist darüber hinaus bekannt, dass bei der Polymerisation von Olefinen die Eigenschaften der gebildeten Polymere durch die Zugabe von Hilfsstoffen beeinflusst werden können. Zu nennen sind hier insbesondere Kettenübertragungsregler, die allgemein zur Regelung der mittleren Molmasse der gebildeten Polymerketten eingesetzt werden. Neben Wasserstoff als am weitesten verbreiteten Molmassenregler können gemäß EP-A 435 250 und EP-A 1 092 730 Dialkylzinkverbindungen oder gemäß EP-A 1 092 730, WO 98/56835 und WO 03/104290 verschiedene Silane zur Kontrolle der Molmasse dienen. Die Verwendung von Kohlendioxid und Wasser zur Erhöhung bzw. Erniedrigung der Molmasse wird in der WO 95/13305 in Zusammenhang mit dem Einsatz von Metallocenkatalysatoren beschrieben.

[0010] Es besteht deshalb weiterhin ein Bedürfnis, bei der kontinuierlichen Polymerisation von Olefinen mit Hybridkatalysatoren insbesondere in einem einzelnen Reaktor Möglichkeiten zu finden, auf einfachem Weg die Anteile der von den verschiedenen aktiven Zentren gebildeten Polymerekomponenten zu steuern, wobei die weiteren Eigenschaften der gebildeten Polymerketten möglichst wenig beeinflusst werden sollen.

[0011] Der vorliegenden Erfindung lag dementsprechend die Aufgabe zugrunde, die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und Verfahren bereitzustellen, mit denen es gelingt bei Verwendung von Hybridkatalysatoren durch Zusatz geeigneter Zusatzstoffe (Modifizier) gezielt das Verhältnis der von den verschiedenen aktiven Zentren der Katalysatorkomponenten gebildeten Polymerkomponenten zu steuern, ohne dass sich die Eigenschaften der gebildeten Fraktionen erheblich verändern oder die Aktivität der übrigen Katalysatorkomponenten in größerem Umfang verringert wird, und damit gezielt Schwankungen der Polymerisationsbedingungen und der Zusammensetzung der eingesetzten Hybridkatalysatoren auszugleichen um Produkte mit gleicher Qualität herzustellen.

[0012] Demgemäß ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Olefin-Polymerisaten umfassend die Polymerisation mindestens eines α -Olefins in Gegenwart eines Hybridkatalysators zur Herstellung eines Polymers, das mindestens eine höhermolekulare und eine niedrigermolekulare Polymerkomponente aufweist, in Gegenwart von Wasser in einer Menge von 2 bis 100 mol ppm und/oder Kohlendioxid in einer Menge von 2 bis 100 mol ppm, jeweils bezogen auf gesamte Reaktionsmischung, um das Verhältnis der höhermolekularen zur niedrigermolekularen Polymerkomponente zu verändern.

[0013] Die Zugabe von Wasser oder Kohlendioxid in der Olefinpolymerisation bei der Verwendung von Hybridkatalysatoren ermöglicht im Gegensatz zu der Verwendung von Katalysatoren mit nur einer Katalysatorkomponente eine gezielte Regelung der Aktivität der einzelnen Komponenten, ohne die Molmassen oder Molmassenverteilungen der Einzelkomponenten in erheblichem Maß zu beeinflussen.

[0014] Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen mit Hybridkatalysatoren, welche mindestens zwei unterschiedliche Katalysatorkomponenten aufweisen, von denen mindestens eine eine Übergangsmetallkoordinationsverbindung ist, wobei die Polymerisation in Gegenwart von Wasser in einer Menge von 2 bis 100 mol ppm und/oder in Gegenwart von Kohlendioxid in einer Menge von 2 bis 100 mol ppm, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung erfolgt.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Steuerung des Verhältnisses einer höhermolekularen Komponente zur einer niedrigermolekularen Komponente in einem Olefinpolymerisat umfassend die Polymerisation mindestens eines α -Olefins bei Temperaturen von 50 bis 130 °C und Drücken von 0,1 bis 150 MPa in Gegenwart eines Hybridkatalysators, wobei zur Verringerung des Anteils der höhermolekularen Komponente Kohlendioxid in einer Menge von 2 bis 100 mol ppm und zur Verringerung des

Anteils der niedermolekularen Komponente Wasser in einer Menge von 2 bis 100 mol ppm, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, eingesetzt wird.

[0016] Es sei betont, dass neben der höhermolekularen Komponente und der niedermolekularen Komponente erfindungsgemäß auch weitere Polymerkomponenten in dem Polymerprodukt vorhanden sein können. Entscheidend ist nur, dass der Anteil von mindestens zwei Komponenten zueinander gesteuert oder geregelt wird. Bevorzugt hat das Polymer zwei, drei oder vier, besonders bevorzugt zwei oder drei Polymerkomponenten.

[0017] Die Steuerung kann bevorzugt auch Teil einer Regelung sein. Daher ist weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Regelung des Verhältnisses einer höhermolekularen Polymerkomponente zu einer niedermolekularen Polymerkomponente in einem Olefinpolymerisat unter Einsatz des vorgenannten Steuerungsverfahrens, umfassend die Schritte

- Messung des Verhältnisses der höhermolekularen Polymerkomponente zu der niedermolekularen Polymerkomponente im Polymerprodukt,
- Berechnung der Menge an Kohlendioxid, die zur Erzielung eines vorgegebenen Verhältnisses erforderlich ist, wenn das gemessene Verhältnis größer als das vorgegebene Verhältnis ist, oder Berechnung der Menge an Wasser, die zur Erzielung des vorgegebenen Verhältnisses erforderlich ist, wenn das gemessene Verhältnis kleiner als das vorgegebene Verhältnis ist,
- Dosierung der berechneten Menge an Wasser oder Kohlendioxid in die Reaktionsmischung.

[0018] Zur Messung des Verhältnisses der höhermolekularen Polymerkomponente zu der niedermolekularen Polymerkomponente ist insbesondere die schnelle Bestimmung der Bestimmung mittels NMR geeignet, wie sie in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP05/052683 beschrieben ist.

[0019] Hierbei werden zur Messung der Zusammensetzung einer Polymermischung in einem Polymerisationsreaktor bevorzugt die Schritte

- (a) Aufnahme mindestens eines ^1H -NMR-Relaxationsverlaufes der Polymermischung und
- (b) Berechnung der Anteile der Polymerkomponenten durch Abgleich des gemessenen Relaxationsverlaufes mit den Relaxationsverläufen der einzelnen Polymerkomponenten.

ausgeführt.

[0020] Die Steuerung oder Regelung der Modifier kann auch in Kombination mit der Regelung eines oder mehrerer dem Reaktor zugeführten Katalysatorkomponenten erfolgen.

[0021] Durch die besonders selektive Methode zur Einstellung der Aktivität der Katalysatorkomponenten mittels der vorliegenden Erfindung in Kombination mit der schnellen Bestimmung der Polymerzusammensetzung mittels NMR ist eine besonders einfache, schnelle und zuverlässige Regelung der Polymerzusammensetzung möglich.

[0022] Schließlich sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von Kohlendioxid zur Erniedrigung des Verhältnisses einer höhermolekularen Komponente zu einer niedermolekularen Komponente in einem Olefinpolymerisat während der Polymerisation mindestens eines α -Olefins in Gegenwart eines Hybridkatalysators umfassend eine auf Eisen basierende Katalysatorkomponente und eine einen Cyclopentadienylliganden aufweisende Katalysatorkomponente, sowie die Verwendung von Wasser zur Erhöhung des Verhältnisses einer höhermolekularen Komponente zu einer niedermolekularen Komponente in einem Olefinpolymerisat während der Polymerisation mindestens eines α -Olefins in Gegenwart eines Hybridkatalysators umfassend eine auf Eisen basierende Katalysatorkomponente und eine einen Cyclopentadienylliganden aufweisende Katalysatorkomponente.

[0023] Erfindungsgemäß findet die Polymerisation in Gegenwart von Wasser in einer Menge von 2 bis 100 mol ppm oder Kohlendioxid in einer Menge von 2 bis 100 mol ppm, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, statt. Wasser und Kohlendioxid werden bevorzugt einzeln verwendet, können aber auch gemeinsam eingesetzt werden. Kohlendioxid und Wasser werden im folgenden gemeinsam oder allein auch als Modifier bezeichnet.

[0024] Die zugesetzten Mengen an Wasser bzw. Kohlendioxid dienen dazu, um das Verhältnis der höhermolekularen zur niedermolekularen Polymerkomponente zu verändern. Andere Eigenschaften der Polymerkomponenten wie die mittlere Molmasse werden dabei nicht oder nur in untergeordneter Weise beeinflusst.

Auch die Menge der jeweils anderen Polymerkomponente wird nicht oder nur in untergeordnetem Maße verändert. Es sei betont, dass darüber hinaus noch weitere Zusatz- und Hilfsstoffe wie Antistatika oder Scavenger in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

[0025] Die erfindungsgemäßen Modifier haben weiterhin den Vorteil, dass sie leicht verfügbar, billig, geruchlos und völlig ungiftig sind.

[0026] Die genaue Menge des eingesetzten Wassers bzw. Kohlendioxids ist dabei insbesondere abhängig von der Empfindlichkeit der jeweiligen Katalysatorkomponente im Hybridkatalysator gegenüber dem Modifier sowie der Art und Menge von zugesetzten Abfangmitteln (Scavengern) wie Metallalkylen. Sie ist daher an die jeweiligen Reaktionsbedingungen empirisch anzupassen. Die Menge sollte keinesfalls so hoch gewählt werden, dass eine oder mehrere Katalysatorkomponenten vollständig abgetötet werden, wie es beispielsweise vor der Abstimmung des Reaktors üblich ist.

[0027] Das Wasser wird bevorzugt in einer Menge von mindestens 3 mol ppm, weiterhin bevorzugt von mindestens 5 mol ppm, weiterhin bevorzugt von mindestens 8 mol ppm eingesetzt. Es wird bevorzugt in einer Menge von höchstens 90 mol ppm, weiterhin bevorzugt von höchstens 75 mol ppm, weiterhin bevorzugt von höchstens 50 mol ppm eingesetzt. Ein bevorzugter Konzentrationsbereich erstreckt sich von 3 bis 80 mol ppm, weiterhin bevorzugt von 3 bis 60 mol ppm, besonders bevorzugt von 5 bis 40 mol ppm.

[0028] Das Kohlendioxid wird bevorzugt in einer Menge von mindestens 3 mol ppm, weiterhin bevorzugt von mindestens 5 mol ppm, weiterhin bevorzugt von mindestens 8 mol ppm eingesetzt. Es wird bevorzugt in einer Menge von höchstens 90 mol ppm, weiterhin bevorzugt von höchstens 75 mol ppm, weiterhin bevorzugt von höchstens 50 mol ppm eingesetzt. Ein bevorzugter Konzentrationsbereich erstreckt sich von 3 bis 80 mol ppm, weiterhin bevorzugt von 3 bis 60 mol ppm, besonders bevorzugt von 5 bis 40 mol ppm.

[0029] Neben Kohlendioxid und Wasser können noch weitere Modifier vorhanden sein, die vorzugsweise eine andere Selektivität gegenüber den Katalysatorkomponenten aufweisen. Der Zusatz weiterer Modifier ist insbesondere dann nützlich wenn auch der Hybridkatalysator mehr als zwei Komponenten enthält.

[0030] Unter Hybridkatalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen Katalysatorsysteme verstanden werden, die mindestens zwei unterschiedliche Arten von aktiven Zentren aufweisen, die sich aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Ausgangsmaterialien ableiten. Bei den unterschiedlichen aktiven Zentren kann es sich um aus verschiedenen Übergangsmetallkoordinationsverbindungen erhaltene aktive Zentren handeln. Es können jedoch auch aktive Zentren zum Einsatz kommen, die sich von Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Katalysatoren auf Basis von Chrom wie Phillipskatalysatoren ableiten.

[0031] Definitionsgemäß sind die Hybridkatalysatoren geeignet, Bi- oder Multimodale Polymerprodukte zu erzeugen, die mindestens eine höhermolekulare Polymerkomponente und eine niedriger-molekulare Polymerkomponente aufweisen. Bimodal ist dabei ein Polymer, das zwei unterschiedliche Polymerkomponenten aufweist, Multimodal ist ein Polymer, das mehr als zwei unterschiedliche Polymerkomponenten aufweist. Eine Polymerkomponente ist folgerichtig ein Polymer, das durch einen speziellen Typ von aktiver Komponente in einem aus mehreren Komponenten bestehenden Polymerisationskatalysator hergestellt wurde.

[0032] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Hybridkatalysatoren können Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen teilchenförmigen Katalysatorfeststoffen aufweisen. Vorzugsweise werden jedoch Katalysatorsysteme verwendet, die Katalysatorfeststoffe enthalten, bei denen sich alle Arten von aktiven Zentren auf jeweils einem Katalysatorpartikel befinden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von mehreren Katalysatorkomponenten, die zusammen auf einem Träger fixiert wurden.

[0033] Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren Hybridkatalysatoren verwendet, bei denen sich mindestens zwei der aus den unterschiedlichen Übergangsmetallkomponenten resultierenden Bestandteile der Hybridkatalysatoren in ihrem Comonomereinbauverhalten unterscheiden. Diese führen zu Polymerprodukten, bei denen sich der Comonomergehalt der höhermolekularen Polymerkomponente von derjenigen der niedriger-molekularen Polymerkomponente unterscheidet, d.h. die Katalysatorkomponenten unterschiedliches Comonomereinbauverhalten zeigen. Ein unterschiedliches Comonomereinbauverhalten im Sinne der vorliegenden Anmeldung liegt vor, wenn der Comonomergehalt der verschiedenen Polymerkomponenten sich um mindestens 30 % unterscheidet. Bevorzugt unterscheidet sich der Comonomergehalt der Polymerkomponenten um mindestens 50 %, weiterhin bevorzugt um einen Faktor 2, weiterhin bevorzugt um einen Faktor 10, besonders bevorzugt um einen Faktor 100.

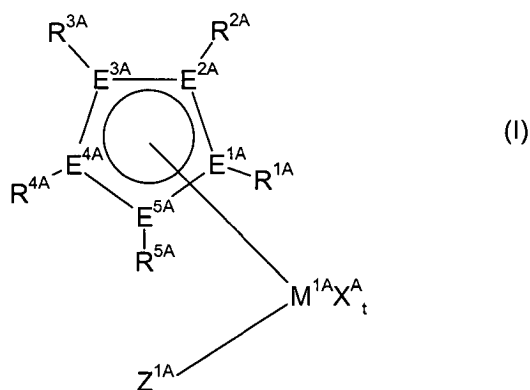
[0034] In einer bevorzugten Variante ist die höhermolekulare Polymerkomponente diejenige mit dem höheren Comonomergehalt. In einer Ausführungsform weist die niedrigermolekulare Polymerkomponente einen Comonomergehalt von 0–1,5 Mol-%, bevorzugt von 0–0,8 Mol-%, besonders bevorzugt 0–0,3 Mol-% auf. In einer weiteren Ausführungsform weist die höhermolekulare Polymerkomponente einen Comonomergehalt von 0 bis 15 Mol-%, bevorzugt von 0,01 bis 10 Mol-% besonders bevorzugt 0,3 bis 3 Mol-% auf.

[0035] Die niedrigermolekulare Polymerkomponente weist bevorzugt eine mittlere Molmasse M_w von 10000 bis 100000 g/mol, weiterhin bevorzugt von 20000 bis 80000 g/mol, besonders bevorzugt von 30000 bis 70000 g/mol auf. Die höhermolekulare Polymerkomponente weist bevorzugt eine mittlere Molmasse M_w von 100000 bis 2000000 g/mol, weiterhin bevorzugt von 150000 bis 1000000 g/mol, besonders bevorzugt von 200000–800000 g/mol auf. Je nach Produktanforderungen werden unterschiedliche Kombinationen von Mengenanteile der hochmolekularen und niedermolekularen Komponenten sowie die Molmassen der Komponenten gewählt. Das Verhältnis der höhermolekularen zur niedrigermolekularen Komponente beträgt bevorzugt von 5 bis 95 Gew.-%, weiterhin bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der höher- und niedermolekularen Komponente. Es sei betont, dass neben einer höhermolekularen Komponente und einer niedermolekularen Komponente weitere Polymerkomponenten im Polymerprodukt vorhanden sein können.

[0036] Zur unabhängigen Regelung der Molmassen der höhermolekularen zur niedrigermolekularen Polymerkomponente weisen die Katalysatorkomponenten bevorzugt weiterhin ein unterschiedliches Ansprechverhalten auf Molmassenregler wie Wasserstoff auf.

[0037] Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Polymerisation von Olefinen eingesetzten Hybridkatalysatoren enthalten mindestens zwei Katalysatorkomponenten. Als Katalysatorkomponenten kommen prinzipiell alle organische Gruppen enthaltenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden in Betracht, die zumeist nach Reaktion mit einem Cokatalysator und gegebenenfalls Organometallverbindungen für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um Verbindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähniger 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 Verbindungen beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

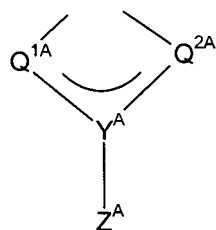
[0038] geeignete Übergangsmetallkomplexverbindungen sind insbesondere solche mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, wobei die mit zwei Cyclopentadienyltyp-Liganden gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Besonders gut geeignet sind Komplexe der allgemeinen Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M^{1A} Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

X^A gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{6A}$ oder $-NR^{6A}R^{7A}$, oder zwei Reste X^A miteinander verbunden sind und beispielsweise für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, oder eine Biaryloxygruppierung stehen oder einen Ligand der folgenden Gruppe



bilden,

worin

Q^{1A} und Q^{2A} O, NR^{6A} , $CR^{6A}R^{7A}$ oder S ist und Q^{1A} und Q^{2A} an M^{1A} gebunden sind,

Y^A C oder S ist und

Z^A OR^{6A} , SR^{6A} , $NR^{6A}R^{7A}$, $PR^{6A}R^{7A}$, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder $-SiR^{8A}_3$ ist,

E^{1A} bis E^{5A} Kohlenstoff oder maximal ein E^{1A} bis E^{5A} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Kohlenstoff ist

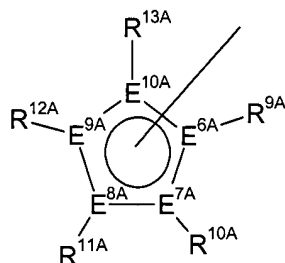
t 1, 2 oder 3 ist, wobei t entsprechend der Wertigkeit von M^{1A} den Wert aufweist, bei dem der Komplex der allgemeinen Formel (I) ungeladen vorliegt,

R^{1A} bis R^{5A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, $-NR^{8A}_2$, $-N(SiR^{8A}_3)_2$, $-OR^{8A}$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können,

R^{6A} und R^{7A} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder $-SiR^{8A}_3$ bedeuten, wobei die Reste R^{6A} und R^{7A} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{6A} und R^{7A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können,

R^{8A} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann, wobei die Reste R^{8A} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{8A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können,

Z^{1A} für X^A oder



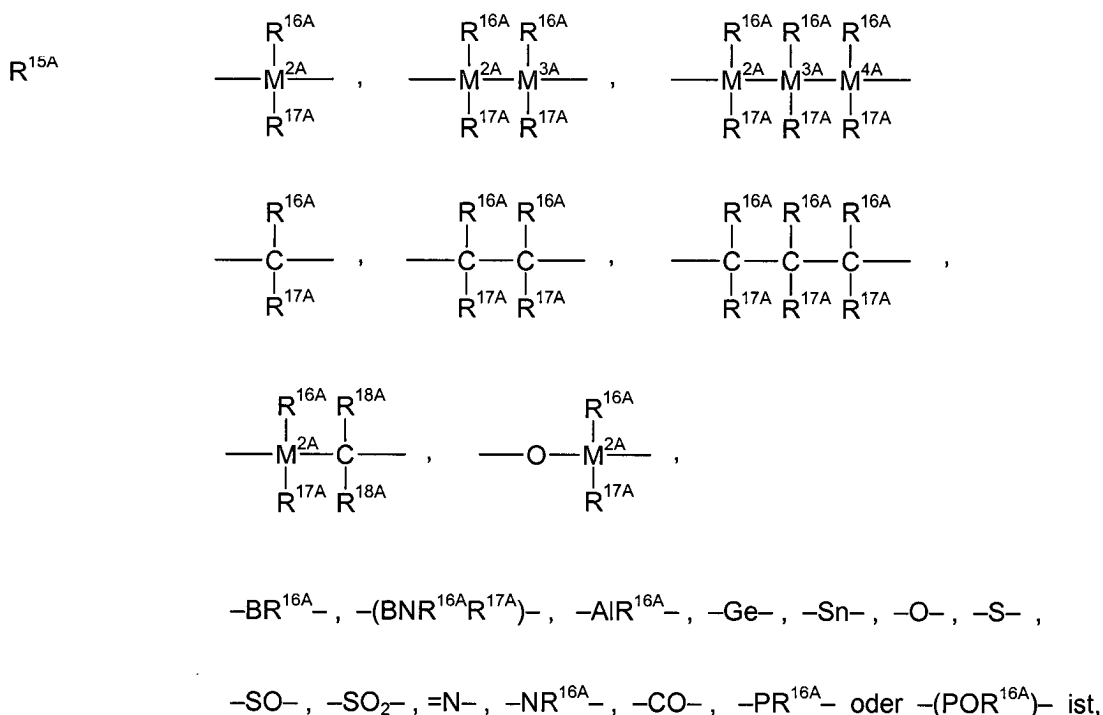
steht,

wobei die Reste

R^{9A} bis R^{13A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6–21 C-Atomen im Arylrest, $-NR^{14A}_2$, $-N(SiR^{14A}_3)_2$, $-OR^{14A}$, $-OSiR^{14A}_3$, oder $-SiR^{14A}_3$ bedeuten, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

R^{14A} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann, wobei die organischen Reste R^{14A} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{14A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und

E^{6A} bis E^{10A} Kohlenstoff oder maximal ein E^{6A} bis E^{10A} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Kohlenstoff oder wobei die Reste R^{4A} und Z^{1A} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15A}_v-A^{1A}-$ bilden, in der



wobei

$\text{R}^{16\text{A}}$ bis $\text{R}^{21\text{A}}$ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, $\text{C}_2\text{--C}_{22}$ -Alkenyl, $\text{C}_6\text{--C}_{40}$ -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkoxy oder $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryloxy bedeuten, wobei die organischen Reste $\text{R}^{16\text{A}}\text{--R}^{21\text{A}}$ auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste $\text{R}^{16\text{A}}\text{--R}^{21\text{A}}$ auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und $\text{M}^{2\text{A}}$ bis $\text{M}^{4\text{A}}$ Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium ist

$\text{A}^{1\text{A}}$ -O-, -S-, -NR^{22A}-, -PR^{22A}-, -OR^{22A}-, -NR^{22A}₂, PR^{22A}₂

oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem bedeutet, mit $\text{R}^{22\text{A}}$ unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, Cycloalkenyl, $\text{C}_2\text{--C}_{22}$ -Alkenyl, $\text{C}_6\text{--C}_{40}$ -Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder $\text{Si}(\text{R}^{23\text{A}})_3$ ist, wobei die organischen Reste $\text{R}^{22\text{A}}$ auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste $\text{R}^{22\text{A}}$ auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können,

$\text{R}^{23\text{A}}$ Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, Cycloalkenyl, $\text{C}_2\text{--C}_{22}$ -Alkenyl, $\text{C}_6\text{--C}_{40}$ -Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest ist, wobei die organischen Reste $\text{R}^{23\text{A}}$ auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste $\text{R}^{23\text{A}}$ auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können,

v 1 oder, falls $\text{A}^{1\text{A}}$ ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem ist, 1 oder 0

oder wobei die Reste $\text{R}^{4\text{A}}$ und $\text{R}^{12\text{A}}$ gemeinsam eine Gruppierung $\text{---R}^{15\text{A}}\text{---}$ bilden.

[0039] Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom, bevorzugt ist.

[0040] Katalysatorkomponenten auf der Basis der genannten Metallkomplexe eignen sich insbesondere für die Bereitstellung der höhermolekularen Polymerkomponente. Sie eignen sich weiterhin insbesondere für die Bereitstellung der Polymerkomponente mit einem höheren Comonomergehalt, besonders bevorzugt als höhermolekulare Komponente.

[0041] Unter Alkyl wird ein lineares oder verzweigtes Alkyl verstanden, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl oder n-Decyl. Unter Alkenyl wird ein lineares oder verzweigtes Alkenyl verstanden, wobei die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl oder 1-Hexenyl. Unter $\text{C}_6\text{--C}_{40}$ -Aryl wird ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes Arylsystem verstanden, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann und der Arylrest in der Regel 6 bis 20 C-Atome aufweist

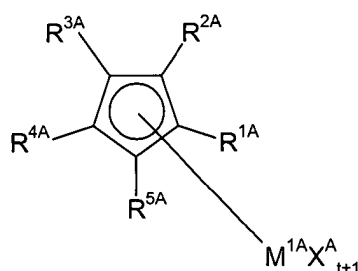
und die Alkylrest jeweils in der Regel 1 bis 10 C-Atome enthalten, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethyl-phenyl. Unter Arylalkyl wird ein arylsubstituiertes Alkyl verstanden, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl.

[0042] A^{1A} kann z.B. zusammen mit der Brücke R^{15A} ein Amin, Ether, Thioether oder Phosphin bilden. A^{1A} kann aber auch ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches aromatisches Ringsystem darstellen, welches neben Kohlenstoffringgliedern Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten kann. Die 5-Ring und 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus L. Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. neubearbeitete Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1957 entnommen.

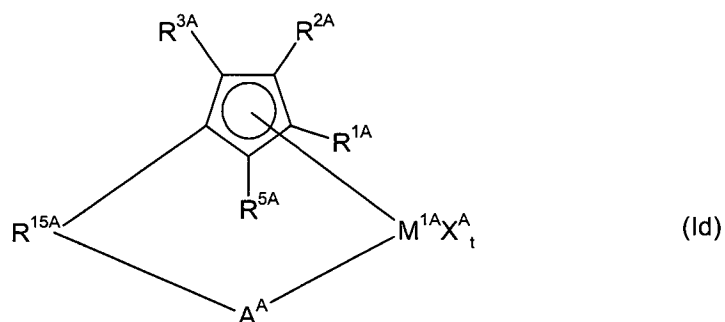
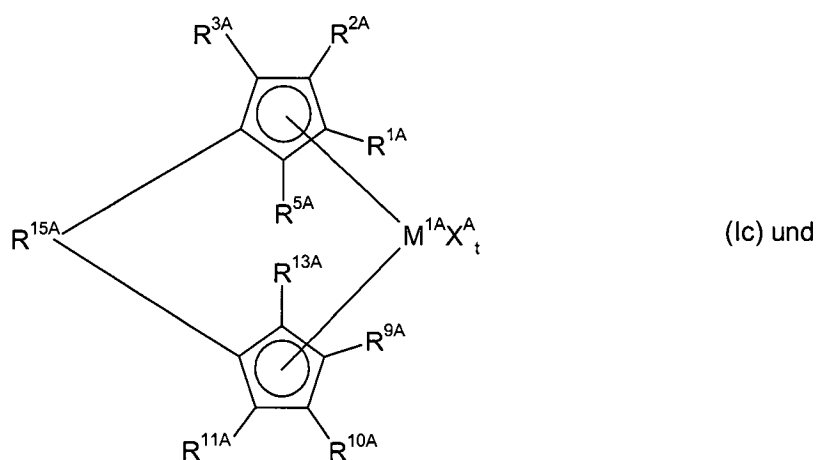
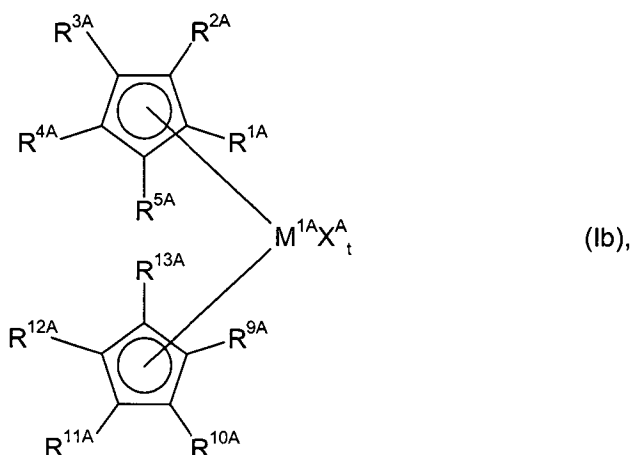
[0043] Bevorzugt sind die Reste X^A in der allgemeinen Formel (I) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_7 -Alkyl, oder Arylalkyl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.

[0044] Zu dieser Art von Komplexen der Formel (I), werden auch solche Verbindungen mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclen gebildet wird, verstanden, wobei die Heterocyclen bevorzugt aromatisch sind und Stickstoff und/oder Schwefel enthalten. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der WO 98/22486 beschrieben.

[0045] Von den Komplexen der allgemeinen Formel (I) sind insbesondere diejenigen der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Id)



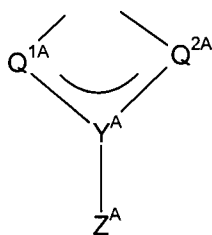
(Ia),



bevorzugt, wobei die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M^{1A} Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

X^A gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{6A}$ oder $-NR^{6A}R^{7A}$, oder zwei Reste X^A miteinander verbunden sind und beispielsweise für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, oder eine Biaryloxygruppierung stehen oder einen Ligand der folgenden Gruppe



bilden,

worin

Q^{1A} und Q^{2A} O, NR^{6A} , $CR^{6A}R^{7A}$ oder S ist und Q^{1A} und Q^{2A} an M^{1A} gebunden sind,

Y^A C oder S ist und

Z^A OR^{6A} , SR^{6A} , $NR^{6A}R^{7A}$, $PR^{6A}R^{7A}$, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder $-SiR^{8A}_3$ ist,

E^{1A} bis E^{5A} Kohlenstoff oder maximal ein E^{1A} bis E^{5A} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Kohlenstoff ist,

t 1, 2 oder 3 ist, wobei t entsprechend der Wertigkeit von M^{1A} den Wert aufweist, bei dem der Komplex der allgemeinen Formel (Ia), (Ib), (Ic) oder (Id) ungeladen vorliegt,

R^{1A} bis R^{5A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, $-NR^{8A}_2$, $-N(SiR^{8A}_3)_2$, $-OR^{8A}$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können,

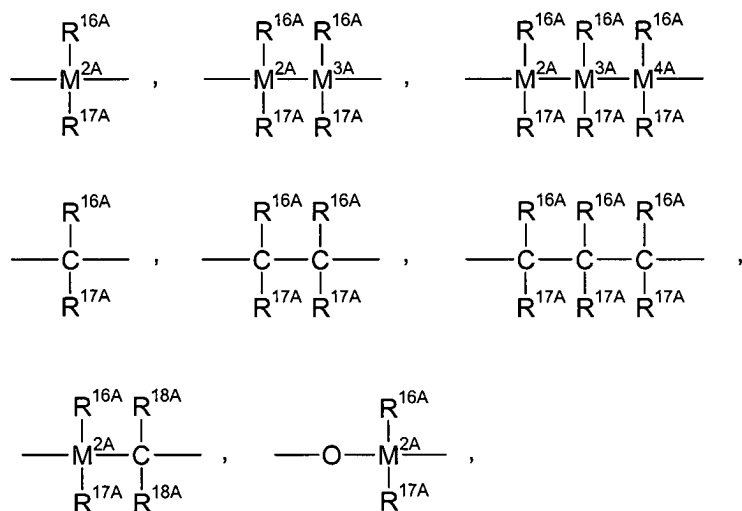
R^{6A} und R^{7A} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder $-SiR^{8A}_3$ bedeuten, wobei die Reste R^{6A} und R^{7A} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{6A} und R^{7A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können,

R^{8A} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann, wobei die Reste R^{8A} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{8A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und

R^{9A} bis R^{13A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6–21 C-Atomen im Arylrest, $-NR^{14A}_2$, $-N(SiR^{14A}_3)_2$, $-OR^{14A}$, $-OSiR^{14A}_3$, oder $-SiR^{14A}_3$ bedeuten, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

R^{14A} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann, wobei die organischen Reste R^{14A} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{14A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und

E^{6A} bis E^{10A} Kohlenstoff oder maximal ein E^{6A} bis E^{10A} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Kohlenstoff oder wobei die Reste R^{4A} und Z^{1A} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15A}_v-A^{1A}-$ bilden, in der



wobei

$\text{R}^{16\text{A}}$ bis $\text{R}^{21\text{A}}$ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy bedeuten, wobei die organischen Reste $\text{R}^{16\text{A}}$ - $\text{R}^{21\text{A}}$ auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste $\text{R}^{16\text{A}}$ - $\text{R}^{21\text{A}}$ auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und $\text{M}^{2\text{A}}$ bis $\text{M}^{4\text{A}}$ Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium ist

$\text{A}^{1\text{A}}$ -O-, -S-, -NR^{22A}-, -PR^{22A}-, -OR^{22A}-, -NR^{22A}₂-, -PR^{22A}₂

oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem bedeutet, mit $\text{R}^{22\text{A}}$ unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder $\text{Si}(\text{R}^{23\text{A}})_3$ ist, wobei die organischen Reste $\text{R}^{22\text{A}}$ auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste $\text{R}^{22\text{A}}$ auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können,

$\text{R}^{23\text{A}}$ Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest ist, wobei die organischen Reste $\text{R}^{23\text{A}}$ auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste $\text{R}^{23\text{A}}$ auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und

v 1 oder, falls $\text{A}^{1\text{A}}$ ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem ist, 1 oder 0 bedeutet.

[0046] Von den Komplexen der Formel (Ia) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen $\text{M}^{1\text{A}}$ Titan, Zirkonium oder Hafnium ist

X^{A} gleich oder verschieden sind und unabhängig Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Alkoxy oder Aryloxy, ein Carboxylat der Formel -O-C(O)- $\text{R}^{6\text{A}}$ oder ein Carbamat der Formel -O-C(O)-NR^{6A}R^{7A} bedeuten,

t die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 2 ist,

$\text{R}^{1\text{A}}$ bis $\text{R}^{5\text{A}}$ Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten oder zwei benachbarte Reste $\text{R}^{1\text{A}}$ bis $\text{R}^{5\text{A}}$ mit den sie verbindenden Atomen einen substituierten oder unsubstituierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring und insbesondere einen substituierten oder unsubstituierten Benzogruppe sechsgliedrigen Ring bilden, und $\text{R}^{6\text{A}}$ und $\text{R}^{7\text{A}}$ C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{40} -Aryl oder Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten.

[0047] Die Herstellung derartiger Verbindungen (Ia) und besonders bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen (Ia) sind beispielsweise in der US-A 5 527 752 beschrieben.

[0048] Von den unverbrückten Metallocenkomplexen der Formel (Ib) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

$\text{M}^{1\text{A}}$ für Zirkon, Hafnium oder Chrom steht,

X^{A} Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste X^{A} für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden stehen,

t 0 für Chrom, ansonsten 1 oder 2 und bevorzugt 2 ist

$\text{R}^{1\text{A}}$ bis $\text{R}^{5\text{A}}$ Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, -NR^{8A}₂, -OSiR^{8A}₃ oder -Si(R^{8A})₃ bedeuten,

R^{9A} bis R^{13A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, $-NR^{14A}_2$, $-OSiR^{14A}_3$ oder $-Si(R^{14A})_3$ und R^{8A} und R^{14A} gleich oder verschieden sind und C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_5 - C_{40} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sind, wobei die Reste R^{8A} und R^{14A} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{8A} oder R^{14A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, oder jeweils zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} und/oder R^{9A} bis R^{13A} zusammen mit dem C_5 -Ring ein Indenyl, Fluorenyl- oder substituiertes Indenyl- oder Fluorenyl-System bedeuten.

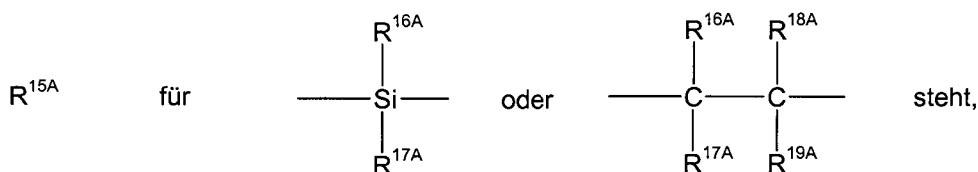
[0049] Insbesondere sind die Komplexe der Formel (Ib) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind, beispielsweise Bis(cyclopentadienyl)chrom oder Bis(indenyl)chrom.

[0050] Beispiele für besonders geeignete Komplexe der Formel (Ib) sind weiterhin diejenigen, worin M^{1A} Hafnium ist, X^A Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste X^A für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden stehen, t 2 ist, R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl bedeuten, R^{9A} bis R^{13A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl bedeuten, R^{8A} und R^{14A} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sind, wobei die Reste R^{8A} und R^{14A} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{8A} oder R^{14A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, oder jeweils zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} und/oder R^{9A} bis R^{13A} zusammen mit dem C_5 -Ring ein Indenyl, Fluorenyl- oder substituiertes Indenyl- oder Fluorenyl-System bedeuten, Eine weitere bevorzugte Gruppe von Komplexen (Ib) sind diejenigen worin: M^{1A} für Zirkonium steht, X^A Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste X^A für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden stehen, t 1 oder 2, bevorzugt 2 ist R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, $-OSiR^{8A}_3$ bedeuten R^{9A} bis R^{13A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl oder $-OSiR^{14A}_3$ bedeuten und R^{8A} und R^{14A} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sind, wobei die organischen Reste R^{8A} und R^{14A} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{8A} oder R^{14A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, oder jeweils zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} und/oder R^{9A} bis R^{13A} zusammen mit dem C_5 -Ring ein Indenyl, Fluorenyl- oder substituiertes Indenyl- oder Fluorenyl-System bedeuten.

[0051] Die Herstellung derartiger Systeme und bevorzugte Ausführungsformen sind beispielsweise in der FI-A-960437 offenbart.

[0052] Katalysatorkomponenten auf Basis der genannten unverbrückten Metallocene eignen sich insbesondere für die Bereitstellung der höhenmolekularen Polymerkomponente. Sie eignen sich insbesondere auch für die Bereitstellung der comonomerreichen Polymerkomponente. Besonders bevorzugt werden diese Katalysatorkomponenten für die Erzeugung einer comonomerreichen, höhenmolekularen Polymerkomponente eingesetzt.

[0053] Von den Komplexen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders geeignet, in denen



M^{1A} Titan, Zirkonium oder Hafnium, insbesondere Zirkonium oder Hafnium bedeutet, X^A gleich oder verschieden für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl, Phenyl oder C_7 - C_{15} -Alkylaryloxy stehen.

[0054] Als Komplexe der Formel (Ic) werden außerdem bevorzugt verbrückte Bis-Indenyl-Komplexe in der

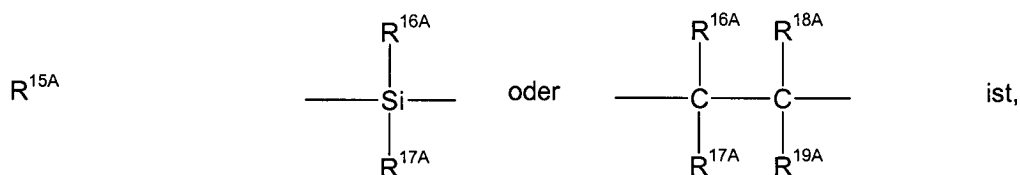
Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um solche Komplexe handelt, bei denen die beiden Indenyl-Liganden ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

[0055] Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom, bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359–370 beschrieben.

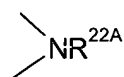
[0056] Bei den Komplexen der allgemeinen Formel (Id) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M^{1A} Titan oder Zirkonium und insbesondere Titan, ist und

X^A Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeutet oder zwei Reste X^A für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden stehen,



A^{1A} für -O-, -S- oder



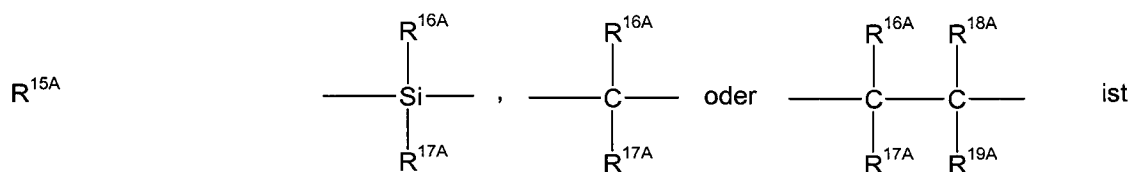
steht,

t für 1 oder 2, bevorzugt 2 steht,

R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, $-NR^{8A}_2$ oder $-Si(R^{8A})_3$ bedeutet, wobei je zwei Reste R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, wobei besonders bevorzugt alle R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} Methyl sind.

[0057] Eine Gruppe von Komplexen der Formel (Id), die besonders geeignet sind, sind diejenigen in den M^{1A} Titan, Vanadium oder Chrom, bevorzugt in der Oxidationsstufe III, ist,

X^A Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeuten oder zwei Reste X^A für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,



A^{1A} für $-OR^{22A}$, $-NR^{22A}_2$, $-PR^{22A}_2$ oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches, insbesondere heteroaromatisches Ringsystem steht,

v 1 oder, falls A^{1A} ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem ist, 1 oder 0 bedeutet, und

R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl oder $-Si(R^{8A})_3$ stehen, wobei je zwei Reste R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können.

[0058] In einer bevorzugten Ausführungsform der Komplexe (Id) ist A^{1A} ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem und M^{1A} ist Chrom. Ganz besonders bevorzugt ist A^{1A} ein unsubstituiertes oder substituiertes, z.B. alkylsubstituiertes, insbesondere in Position 8 oder 2 verknüpft substituiertes oder unsubstituiertes Chinolyl und v gleich 0 oder A^{1A} ist ein in Position 2 verknüpft substituiertes oder unsubstituiertes Pyridyl und v gleich 1.

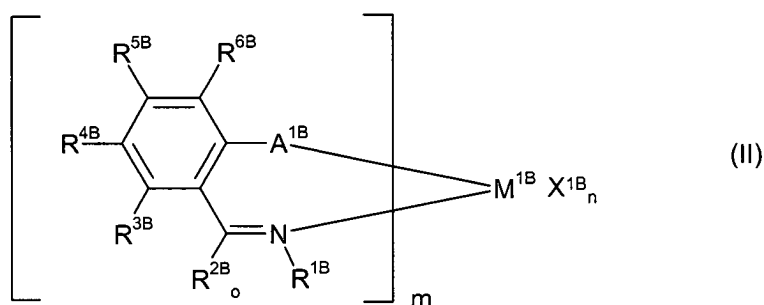
[0059] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Komplexe (Id) ist mindestens einer der Substi-

tuenten R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} ein C_6 - C_{40} -Aryl, A^{1A} ein in Position 8 oder 2 verknüpftes substituiertes oder unsubstituiertes Chinolyl und v gleich 0 oder A^{1A} ist ein in Position 2 verknüpftes, substituiertes oder unsubstituiertes Pyridyl und v gleich 1 und M^{1A} ist Chrom.

[0060] Die Herstellung derartiger funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. In Chem. Ber. (1996), 129, 459–463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175–185 beschrieben.

[0061] Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A-19710615).

[0062] Weitere geeignete Verbindungen sind Übergangsmetallkomplexverbindungen, die keinen Cyclopentadienyleinheit enthalten, im Folgenden Cp-freie Komplexe genannt. Geeignete Cp-freie Komplexe sind Komplexe der allgemeinen Formel (II)



wobei

M^{1B} Titan, Zirkonium oder Hafnium ist,

R^{1B} bis R^{6B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 21 C-Atomen im Arylrest oder $-SiR^{9B}_3$ bedeuten, wobei die Reste R^{1B} – R^{6B} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1B} – R^{6B} , insbesondere vicinale Reste, auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{1B} – R^{6B} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sein können, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

X^{1B} unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{7B}$, $-NR^{7B}R^{8B}$, $-O-C(O)R^{7B}$ oder $-O-C(O)-NR^{7B}R^{8B}$ bedeutet, und die Reste X^{1B} gegebenenfalls miteinander verbunden sind,

A^{1B} $-O-$, $-OR^{7B}-$, $-NR^{7B}-$ oder $-NR^{7B}R^{8B}-$ ist,

m 1 oder 2 ist,

n 1, 2 oder 3 ist, wobei n entsprechend der Wertigkeit von M^{1A} den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (II) ungeladen vorliegt,

o 1 ist, wenn NR^{1B} mit dem benachbarten Kohlenstoff ein Imin bildet, oder 2 ist, wenn NR^{1B} eine negative Ladung trägt,

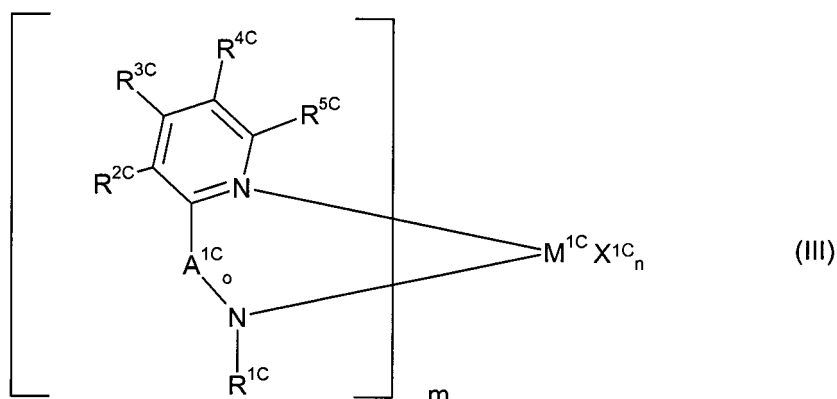
wobei

R^{7B} und R^{8B} C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder $-SiR^{9B}_3$ sind, wobei die organischen Reste R^{7B} und R^{8B} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{7B} und R^{8B} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können und

R^{9B} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann, wobei die organischen Reste R^{9B} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{9B} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können.

[0063] Bevorzugte Übergangsmetallkomplexverbindungen der allgemeinen Formeln (II) sind Iminophenolat-Komplexe, worin A^{1B} gleich $-O-$ und o gleich 1 ist, wobei die Liganden beispielsweise ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Salicylaldehyden und primären Aminen, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Arylaminen, hergestellt werden. Die Darstellung derartiger Verbindungen ist beispielsweise in der EP-A 1013674 beschrieben.

[0064] Weiterhin geeignet sind Cp-freie Komplexe der allgemeinen Formel (III):



worin

M^{1C} Titan, Zirkonium oder Hafnium ist,

R^{1C} bis R^{5C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 21 C-Atomen im Arylrest oder $-SiR^{8C}_3$ bedeuten, wobei die organischen Reste R^{1C} bis R^{5C} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1C} bis R^{5C} , insbesondere benachbarte Reste, auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{1C} bis R^{5C} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sein können, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

X^{1C} unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{6C}$, $-NR^{6C}R^{7C}$, $-O-C(O)-R^{6C}$ oder $-O-C(O)-NR^{6C}R^{7C}$ bedeutet, und die Reste X^{1C} gegebenenfalls miteinander verbunden sind,

A^{1C} $-CR^{6C}R^{7C}$ - oder $-CR^{6C}=$ ist,

m 1 oder 2 ist,

n 1, 2 oder 3 ist, wobei n entsprechend der Wertigkeit von M^{1A} den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (II) ungeladen vorliegt,

o 0 oder 1 ist,

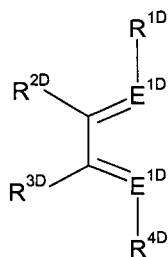
wobei

R^{6C} und R^{7C} C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder $-SiR^{8C}$ ist, wobei die organischen Reste R^{6C} und R^{7C} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{6C} und R^{7C} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können und

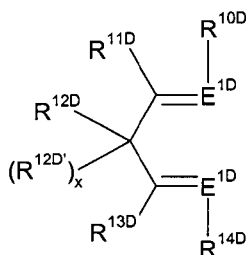
R^{8C} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann, wobei die organischen Reste R^{8C} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{8C} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können.

[0065] Bevorzugte Übergangsmetallkomplexverbindungen der allgemeinen Formeln (III) sind Komplexe, worin o gleich 1, A^{1C} gleich $-CR^{6C}R^{7C}$ - und R^{1C} ein C_6 - C_{40} -Aryl. Die Darstellung derartiger Verbindungen ist beispielsweise in der WO 02/046249 und der WO 03/040201 beschrieben.

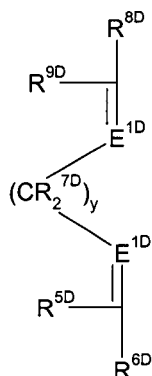
[0066] Geeignete sind weiterhin Cp-freie Komplexe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln (IVa) bis (IVe),



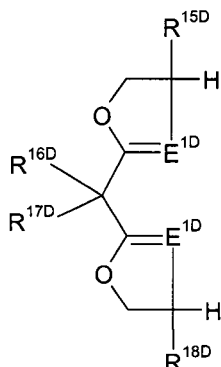
(IVa)



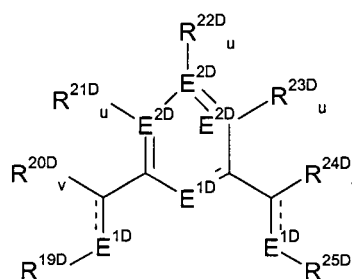
(IVc)



(IVb)



(IVd)



(IVe)

wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

[0067] E^{1D} ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome E^{1D} in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein. Die Elemente E^{2D} in Formel (IVe) sind unabhängig voneinander Kohlenstoff, Stickstoff oder Phosphor und insbesondere Kohlenstoff.

[0068] Die Reste R^{1D} bis R^{25D}, die innerhalb eines Ligandsystems (IVa) bis (IVe) gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

R^{1D} und R^{4D} unabhängig voneinander für C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₆-C₄₀-Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest steht, wobei die organischen Reste R^{1D} und R^{4D} auch durch Halogene substituiert sein können, wobei Kohlenwasserstoffreste, bei denen das dem Element E^{1D} benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist, bevorzugt sind,

R^{2D} und R^{3D} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₆-C₄₀-Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest steht, wobei die organischen Reste R^{2D} und R^{3D} auch durch Halogene substituiert sein können und wobei R^{2D} und R^{3D} auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können,

R^{5D} bis R^{9D} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₆-C₄₀-Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest steht, wobei die organischen Reste R^{5D} bis R^{9D} auch durch Halogene substituiert sein können und wobei R^{6D} und R^{5D} bzw. R^{8D} und R^{9D} oder zwei R^{7D} zusammen ein Ringsystem bilden können,

R^{10D} und R^{14D} unabhängig voneinander für C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₆-C₄₀-Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest steht, wobei die organischen Reste R^{10D} und R^{14D} auch durch Halogene substituiert sein können,

R^{11D}, R^{12D}, R^{12D'} und R^{13D} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₆-C₄₀-Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest steht, wobei die organischen Reste R^{11D}, R^{12D}, R^{12D'} und R^{13D} auch durch Halogene substituiert sein können und wobei zwei oder mehr geminale oder vicinale Reste R^{11D}, R^{12D}, R^{12D'} und R^{13D} zu-

sammen ein Ringsystem bilden können,

R^{15D} bis R^{18D} und R^{20D} bis R^{24D} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder $-\text{SiR}^{26D}_3$ steht, wobei die organischen Reste R^{15D} - R^{18D} und R^{20D} - R^{24D} auch durch Halogene substituiert sein können und wobei je zwei vicinale Reste R^{15D} - R^{18D} und R^{20D} - R^{24D} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

R^{19D} und R^{25D} unabhängig voneinander C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder $-\text{NR}^{26D}_2$ steht, wobei die organischen Reste R^{19D} und R^{25D} auch durch Halogene oder eine Si, N, P, O oder S enthaltende Gruppe substituiert sein können,

R^{20D} bis R^{24D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $-\text{NR}^{26D}_2$, $-\text{SiR}^{26D}_3$, wobei die organischen Reste R^{20D} bis R^{25D} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei geminale oder vicinale Reste R^{20D} bis R^{25D} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei geminale oder vicinale Reste R^{20D} bis R^{25D} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

R^{26D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl oder Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{26D} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

u unabhängig voneinander 0 für E^{2D} gleich Stickstoff oder Phosphor und 1 für E^{2D} gleich Kohlenstoff ist,

v unabhängig voneinander 1 oder 2 ist, wobei für v gleich 1 die Bindung zwischen dem dann einen Rest tragenden Kohlenstoff und dem benachbarten Element E^{1D} eine Doppelbindung ist und für v gleich 2 die Bindung zwischen dem dann zwei Reste tragenden Kohlenstoff und dem benachbarten Element E^{1D} eine Einfachbindung ist,

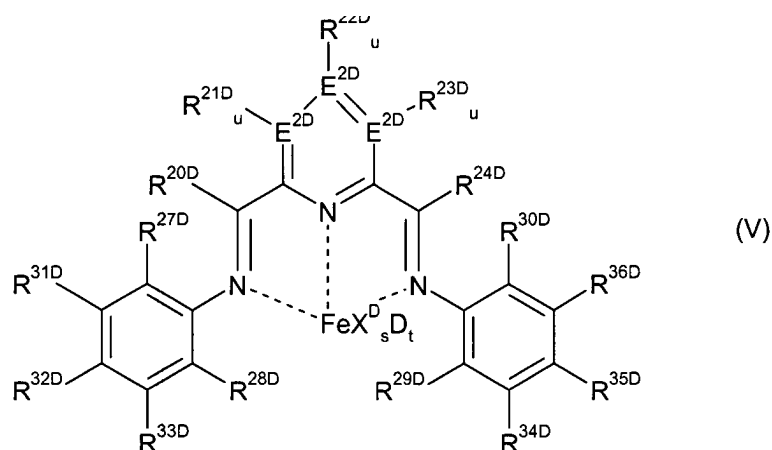
x für 0 oder 1 steht, wobei der Komplex der Formel (IVc) für x gleich 0 negativ geladen ist und

y für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bevorzugt 2 oder 3.

[0069] Besonders geeignete sind Cp-freie Komplexe mit Fe, Co, Ni, Pd oder Pt als Zentralmetall und Liganden der Formel (IVa).

[0070] Katalysatorkomponenten auf der Basis der genannten Spätübergangsmetallkomplexe eignen sich insbesondere für die Bereitstellung der niedermolekularen Polymerkomponente. Sie eignen sich insbesondere auch für die Bereitstellung der comonomerärmeren, insbesondere der im wesentlichen Comonomer-freien Polymerkomponente. Besonders bevorzugt werden diese Katalysatorkomponenten für die Erzeugung einer comonomerarmen, niedermolekularen Polymerkomponente eingesetzt.

[0071] Bevorzugte Übergangsmetallkomplexverbindungen zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Hybridkatalysatorsysteme sind Komplexe der Liganden (IVe) mit Übergangsmetallen Fe, Co oder Ni und insbesondere solche der allgemeinen Formel (V)



worin

E^{2D} unabhängig voneinander Kohlenstoff, Stickstoff oder Phosphor, insbesondere Kohlenstoff, bedeuten,

R^{20D} und R^{24D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $-\text{NR}^{26D}_2$ oder $-\text{SiR}^{26D}_3$ ist, wobei die organischen Reste R^{20D} und R^{24D} auch durch Halogene substituiert sein können,

nen,

R^{21D} bis R^{23D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, Halogen, $-NR^{26D}_2$ oder $-SiR^{26D}_3$ ist, wobei die organischen Reste R^{21D} bis R^{23D} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei vicinale Reste R^{21D} bis R^{23D} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder zwei vicinale Reste R^{21D} bis R^{23D} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

u unabhängig voneinander 0 für E^{2D} gleich Stickstoff oder Phosphor und 1 für E^{2D} gleich Kohlenstoff ist,

R^{27D} bis R^{30D} unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, Halogen, $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$ oder $-SiR^{26D}_3$ ist, wobei die organischen Reste R^{27D} bis R^{30D} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei vicinale Reste R^{27D} bis R^{30D} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{27D} bis R^{30D} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

R^{31D} bis R^{36D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, Halogen, $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$ oder $-SiR^{26D}_3$, wobei die organischen Reste R^{31D} bis R^{36D} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei vicinale Reste R^{31D} bis R^{36D} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{31D} bis R^{36D} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

v unabhängig voneinander 0 oder 1,

X^D unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1–10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$, $-SR^{26D}$, $-SO_3R^{26D}$, $-O-C(O)-R^{26D}$, $-CN$, $-SCN$, β -Diketonat, CO , BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen und die Reste X^D gegebenenfalls miteinander verbunden sind,

R^{26D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, wobei die organischen Reste R^{26D} auch durch Halogene oder Stickstoff- und Sauerstoffhaltige Gruppen substituiert sein können und je zwei Reste R^{26D} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

s 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 2 oder 3,

D ein neutraler Donor und

t 0 bis 4, insbesondere 0, 1 oder 2.

[0072] Des weiteren sind Übergangsmetallkomplexverbindungen mit zwei oder dreizähligen chelatisierenden Liganden mit Ether-, Amin- oder Amid-Funktionalität bevorzugt. Bei derartigen Liganden ist beispielsweise eine Ether- mit einer Amin- oder Amid-Funktionalität verknüpft.

[0073] Geeignete Cp-freie Komplexe sind außerdem Imidochromverbindungen, worin Chrom als strukturelles Merkmal mindestens eine Imidogruppe trägt. Diese Verbindungen und deren Herstellung sind z.B. in der WO 01/09148 beschrieben.

[0074] Weitere geeignete Cp-freie Komplexe sind Komplexe mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, insbesondere substituierten und unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexanen und 1,4,7-Triazacyclononanen. Bei dieser Art von Komplexen sind ebenfalls die Chromkomplexe bevorzugt.

[0075] Als Übergangsmetallkomponenten, aus denen die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Polymerisation von Olefinen verwendeten Hybridkatalysatoren erhalten werden können, eignen sich auch Katalysatoren auf Basis von Chrom wie Phillipskatalysatoren oder Ziegler-Natta-Katalysatoren.

[0076] Ziegler-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 Elektronendonorverbindungen eingesetzt werden. Unter Ziegler-Katalysatoren werden dabei auch solche verstanden, die in der Literatur als Ziegler-Natta-Katalysatoren bezeichnet werden.

[0077] Phillips-Katalysatoren werden gewöhnlicherweise durch Aufbringen einer Chromverbindung auf einen anorganischen Träger und dessen anschließenden Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 950 °C

hergestellt, wobei in niedrigeren Wertigkeiten als sechs vorliegendes Chrom in den sechswertigen Zustand überführt. Neben Chrom können auch weitere Elemente, wie Mg, Ca, B, Al, P, Ti, V, Zr und Zn verwendet werden. 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. Bevorzugt wird ein Silicagel verwendet. Bevorzugt sind sphärische oder granuläre Silicagele, wobei erstere auch sprühgetrocknet sein können. Die aktivierten Chromkatalysatoren können anschließend vorpolymerisiert oder vorreduziert werden. Die Vorreduktion wird üblicherweise mit CO aber auch mit Wasserstoff im Aktivator bei 250–500°C, bevorzugt bei 300–400°C durchgeführt.

[0078] Die genannten Übergangsmetallkomplexverbindungen sind für sich teilweise nur wenig polymerisationsaktiv und werden daher mit einer aktivierenden Verbindung in Kontakt gebracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Aus diesem Grund enthält der Hybridkatalysator bevorzugt als weitere Komponente eine oder mehrere aktivierende Verbindungen, im folgenden auch als Aktivatoren oder Cokatalysatoren bezeichnet. Hierbei sind je nach Art der Katalysatorkomponenten ein oder mehrere Aktivatoren vorteilhaft. Beispielsweise kann zur Aktivierung der gleiche Aktivator oder Aktivatormischung, oder unterschiedliche Cokatalysatoren verwendet werden. Vorteilhaft ist es, wenn für mindestens zwei, besonders vorteilhaft für alle Katalysatorkomponenten derselbe Aktivator verwendet wird.

[0079] Geeignete Aktivatoren sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation. Geeignete Aktivatoren für die genannten Katalysatortypen sind allgemein bekannt.

[0080] Die Menge der zu verwendenden aktivierenden Verbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Metallkomplex A) zu aktivierender Verbindung C) von 1:0.1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:2000.

[0081] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, mindestens ein Aluminoxan als aktivierende Verbindung einzusetzen. Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090 beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Eine insbesondere geeignetes Aluminoxan ist Methylaluminoxan (MAO).

[0082] Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



bevorzugt, in der

M^{2D} ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B, X^{1D} , X^{2D} und X^{3D} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl. Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

[0083] Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (XIII)



geeignet, in denen

M^{3D} ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1 - C_{28} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 - C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1 - C_{28} -Alkoxy, C_6 - C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen
a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und
z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

d der Differenz a – z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

[0084] Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nichtkoordinierende Gegenionen, insbesondere Bonverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

[0085] Es können auch Gemische aller zuvor genannten Aktivatoren eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewisäure, insbesondere Tris(pentafluorophenyl)boran oder ein Boroxin.

[0086] Als gemeinsamer Aktivator für die genannten, bevorzugten Hybridkatalysatoren wird bevorzugt ein Aluminoxan eingesetzt. Bevorzugt ist weiterhin die Kombination salzartigen Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (XIII), insbesondere N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat als Aktivator für Hafnocene, insbesondere in Kombination mit einem Aluminoxan als Aktivator für den Eisenkomplex. Besonders geeignet als gemeinsamer Aktivator sind zudem die Reaktionsprodukte von Aluminiumverbindungen der Formel (XIII) mit perfluorierten Alkoholen und Phenolen.

[0087] Die Hybridkatalysatoren können in geträgerter oder ungeträgerter Form eingesetzt werden, wobei die geträgerte Form, insbesondere beim Einsatz in Gasphasenpolymerisationsreaktoren, bevorzugt ist.

[0088] Als Träger werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die beliebige organische oder anorganische Feststoffe sein können. Als anorganische Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate und Hydrotalcite eingesetzt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Kieselgel, da sich aus diesem Material Partikel herstellen lassen, die in ihrer Größe und Struktur als Träger für die Olefinpolymerisation geeignet sind. Besonders bewährt haben sich dabei sprühgetrocknete Kieselgele, bei denen es sich um sphärische Agglomerate aus kleineren granulären Partikeln, den sogenannten Primärpartikeln, handelt.

[0089] Die verwendeten Träger weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und einen mittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 700 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,4 und 3,5 ml/g und einem mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 550 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 bis 3,0 ml/g und einem mittleren Partikeldurchmesser von 10 bis 150, insbesondere 30–120 µm.

[0090] Die Träger können vor dem Einsatz 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 bei 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt. Alternativ können anorganische Träger bei Temperaturen von 200 bis 1000°C calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen.

[0091] Insbesondere sind die Kombinationen der bevorzugten Ausführungsformen der Aktivatoren mit den bevorzugten Ausführungsformen für die Katalysatorkomponenten bevorzugt.

[0092] In einer bevorzugten Form der Darstellung eines geträgerten Hybridkatalysators wird mindestens ein Eisenkomplex mit einem Aktivator in Kontakt gebracht und anschließend mit dem dehydratisierten oder inertierte Träger vermischt. Die weitere Übergangsmetallverbindung, bevorzugt ein Hafnocen oder Zirkonocen, wird ebenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einem Aktivator in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem immobilisierten Eisenkomplex, der direkt oder nach Abtrennen des Lösungsmittels verwendet wird, vermischt und das Lösungsmittel vollständig oder teilweise entfernt. Bevorzugt wird das resultierende geträgerte Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, dass das Lösungsmittel vollständig oder größtenteils aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird bevorzugt

als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst den Aktivator auf dem Träger zu erzeugen und anschließend diese geträgerte Verbindung mit den entsprechenden Übergangsmetallverbindungen in Kontakt zu bringen.

[0093] Der Hybridkatalysator kann als weitere Komponente zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (XX),



in der

M^G Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Zink insbesondere Li, Na, K, Mg, Bor, Aluminium oder Zn bedeutet,

R^{1G} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R^{2G} und R^{3G} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, oder Alkoxy mit C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl, r^G eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

s^G und t^G ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r^G + s^G + t^G$ der Wertigkeit von M^G entspricht, enthalten, wobei die Komponente (E) üblicherweise nicht identisch mit der Komponente (C) ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (XX) eingesetzt werden.

[0094] Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XX) sind diejenigen bevorzugt, in denen M^G Lithium, Magnesium, Bor oder Aluminium bedeutet und R^{1G} für C_1 - C_{20} -Alkyl stehen.

[0095] Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (XX) sind Methyllithium, Ethyllithium, n-Butyllithium, Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptyl-magnesium, insbesondere n-Butyl-n-octylmagnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triethylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid und Trimethylaluminium und Mischungen davon. Auch die partiellen Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden.

[0096] Bevorzugt sind als Bestandteile der erfindungsgemäß eingesetzten Hybridkatalysatoren mindestens zwei der genannten Übergangsmetallkoordinationsverbindungen und insbesondere alle der Übergangsmetallkoordinationsverbindungen chemisch verschieden. Auch wenn die Verwendung von nur zwei Übergangsmetallkoordinationsverbindungen in dem Hybridkatalysator besonders bevorzugt ist, so ist die Verwendung weiterer Übergangsmetallkoordinationsverbindungen nicht ausgeschlossen.

[0097] Bevorzugte Kombinationen von Übergangsmetallkomplexverbindungen sind solche, in denen mindestens ein Cp-freier Komplex, insbesondere ein Komplex der Formel (V) eingesetzt wird. Weiterhin bevorzugt sind auch Kombinationen, die mindestens einen Komplex der Formel I, insbesondere einen Komplex der Formel I und ein Cp-freier Komplex der Formel V, einen Komplex der Formel I und einen Cp-freien Komplex der Formel II, einen Komplex der Formel I und einen Cp-freien Komplex der Formel III oder zwei verschiedene Komplexe der Formel Ib.

[0098] Besonders bevorzugte Katalysatorkomponenten sind solche auf der Basis von Übergangsmetallkoordinationsverbindungen der Formel Ib und/oder Id. Weiterhin besonders bevorzugt sind solche auf der Basis von Übergangsmetallkoordinationsverbindungen der Formel V. Das Verfahren ist insbesondere geeignet für Kombinationen enthaltend einen cp-haltigen Komplex der Formel Ib und/oder Id und einen Cp-freien Komplex der Formel V.

[0099] Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugte Hybridkatalysatoren enthalten

A) mindestens eine Übergangsmetallkomplexverbindung auf Basis eines Monocyclopentadienylkomplexes eines Metalls der Gruppe 4–6 des Periodensystems der Elemente, dessen Cyclopentadienylsystem durch einen neutralen Donor substituiert ist (A1) oder eines Hafnocens (A2),

B) mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung (B) des Eisens oder Kobalts mit einem tridentaten Liganden, welcher mindestens zwei ortho, ortho-disubstituierte Arylreste trägt

C) optional einen oder mehrere Aktivatoren,

- D) optional einen oder mehrere organischen oder anorganischen Träger,
 E) optional eine oder mehrere Metallverbindungen mit einem Metall der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

[0100] Das molare Verhältnis von Organoübergangsmetallverbindung A zu Organoübergangsmetallverbindung B liegt üblicherweise im Bereich von 1:100 bis 100:1, bevorzugt von 1:10 bis 10:1 und besonders bevorzugt von 1:5 bis 5:1. Bevorzugt produziert Organoübergangsmetallverbindung A, wenn sie allein in einem Katalysator unter denselben Reaktionsbedingungen bei der Ethylenhomo- oder copolymerisation verwendet wird, ein höheres M_w als Organoübergangsmetallverbindung B, wenn sie allein in einem Katalysator unter denselben Reaktionsbedingungen verwendet wird. Die bevorzugten Ausführungsformen der Katalysatorkomponenten A1, A2 und B sind sowohl in der Kombination von Organoübergangsmetallverbindung A1 mit B als auch der Kombination von Organoübergangsmetallverbindung A2 mit B bevorzugt.

[0101] Die erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen.

[0102] 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 C_2 - C_{12} -1-Alkene, insbesondere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C_2 - C_{10} -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. Es können auch Gemische aus verschiedenen α -Olefinen polymerisiert werden. 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, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien. Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden.

[0103] Insbesondere lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt C_3 - C_8 - α -Olefine, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethylen und/oder Buten. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, in welchem Ethylen mit 1-Hexen oder 1-Buten copolymerisiert wird.

[0104] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen lässt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 200°C, bevorzugt von 25 bis 150 °C und besonders bevorzugt von 40 bis 130°C und unter Drücken von 0,05 bis 10 MPa und besonders bevorzugt von 0,3 bis 4 MPa durchführen. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Verfahren dieser Art sind dem Fachmann allgemein bekannt.

[0105] Die geträgerten oder ungeträgerten Hybridkatalysatoren können vor dem Einsatz einer Vorpolymerisation unterworfen werden, wobei die Vorpolymerisation des geträgerten Katalysatorsystems bevorzugt ist. Die Vorpolymerisation kann hierbei in der Gasphase, in Suspension oder im Monomeren (bulk) erfolgen, wobei die Vorpolymerisation in einer dem Polymerisationsreaktor vorgelagerten Vorpolymerisationsanlage kontinuierlich oder in einer vom Reaktorbetrieb unabhängige diskontinuierlichen Vorpolymerisationsanlage erfolgen kann.

[0106] Bei den Suspensionspolymerisationen wird üblicherweise in einem Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem inerten Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise iso-Butan, oder Gemischen von Kohlenwasserstoffen oder aber in den Monomeren selbst polymerisiert. Die Suspensionspolymerisationstemperaturen liegen üblicherweise im Bereich von -20 bis 115°C, der Druck im Bereich von 0,1 bis 10 MPa. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 80 %. 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.

[0107] Von den genannten Polymerisationsverfahren sind die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in

Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, die Lösungspolymerisation, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, bevorzugt.

[0108] Besonders bevorzugt ist die Gasphasenpolymerisation 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, ggf. 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 sogenannten 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.

[0109] 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 zwischen 65 und 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.

[0110] Des weiteren kann ein sogenannten Multizonenreaktor eingesetzt werden, worin 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.

[0111] Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden. Auch eine parallele Reaktorführung in zwei oder mehr gleichen oder verschiedenen Verfahren ist möglich. Bevorzugt wird die Polymerisation jedoch in nur einem einzelnen Reaktor durchgeführt.

[0112] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich Polymerformmassen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften herstellen. Die Formmassen weisen bevorzugt eine Molmassendiversität M_w/M_n von über 4, weiterhin bevorzugt von 5 bis 50, besonders bevorzugt von 7 bis 35 auf. Die Schmelze-Masse-Fließrate, gemessen bei 190°C und einer Last von 21,6 kg, beträgt bevorzugt von 1 bis 300 g/10 min. Wenn Katalysatoren mit unterschiedlichem Comonomereinbauvermögen verwendet werden, kann mit dem Anteil der jeweiligen Polymerkomponente auch der Comonomergehalt des Polymerproduktes, und damit bei der Polymerisation von Ethylen auch die Dichte, verändert werden.

[0113] Eine wichtige Anwendung bi- oder multimodaler Polyolefine, insbesondere Polyethylene, ist die Herstellung von Druckrohren für den Transport von Gas, Trinkwasser und Abwasser. Druckrohre aus Polyethylen ersetzen zunehmend Rohre aus Metall. Wichtig für eine derartige Anwendung ist eine möglichst lange Gebrauchsdauer des Rohres, ohne Alterung und sprödes Versagen befürchten zu müssen. Schon kleine Fehlstellen oder Kerben an einem Druckrohr können sich auch bei niedrigen Drücken vergrößern und zu sprödem Versagen führen, wobei dieser Vorgang durch Temperaturerhöhung und/oder aggressive Chemikalien beschleunigt werden kann. Es ist deshalb äußerst wichtig, Zahl und Größe der Fehlstellen eines Rohres, wie bspw. Stippen oder "white spots" so weit wie irgend möglich zu verringern.

[0114] Auch Folien mit geringen Stippen und sehr hohe mechanische Festigkeit, und hervorragende Verarbeitbarkeit können erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Modifier zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass sie die Organoleptik der Produkte nicht beeinflussen und sich daher auch für medizinische und Lebensmittelanwendungen besonders eignen.

[0115] Die Herstellung der Produkte bereits im Reaktor, verringert den Energieverbrauch, erfordert keine nachträglichen Blend-Prozesse und ermöglicht eine einfache Kontrolle der Molekulargewichtsverteilungen, und der Polymerkomponenten unterschiedlichen Molekulargewichts. Zudem wird eine gute Durchmischung des Polymers erreicht.

[0116] Die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen Modifier wird im folgenden anhand der Figur erläutert, ohne die Erfindung darauf zu beschränken.

[0117] [Fig. 1](#) gibt schematisch eine typische Molmassenverteilung eines mit einem Hybridkatalysator hergestellten Polymers. Das Kurvenmaximum wird dabei durch die höhermolekulare Polymerkomponente, die linke Schulter durch die niedrigermolekulare Polymerkomponente hervorgerufen. Die vorliegende Verteilung wurde mit Hilfe eines Hybridkatalysators mit einem unter die Formel (V) fallenden Eisenbisiminkomplex und einem Hafnocen als Katalysatorkomponenten erzeugt.

[0118] Die durchgezogene Linie gibt die Verteilung ohne Zusatz von Modifizieren wieder. Durch den Zusatz von Wasser wird der Eisenbisiminkatalysator selektiv in seiner Aktivität reduziert, so dass die linke Schulter zurückgeht, während das Maximum zunimmt, da die niedrigermolekulare Komponente im Verhältnis zur höhermolekularen Polymerkomponente verringert wird. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf nach Zusatz von Wasser wieder. Die Molmassen und Molmassenverteilungen der Polymerkomponenten verändern sich dabei nur unwesentlich, wie sich der unveränderten Lage der Kurve entnehmen lässt.

[0119] Die in dieser Anmeldung verwendeten Parameter wurden auf folgende Weise bestimmt:

Grenzviskosität [dl/g]

[0120] Die Bestimmung der Grenzviskosität η , die den Grenzwert der Viskositätszahl bei Extrapolation der Polymerkonzentration auf Null angibt, erfolgte mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 135°C gemäß ISO 1628.

Breite der Molmassenverteilung:

[0121] Es wurde eine Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 140°C in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, wobei eine GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters verwendet wurde. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polyethylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10^7 g/mol. Es wurden Massenmittel (M_w) und Zahlenmittel (M_n) der Molmassen der Polymerisate sowie das Verhältnis von Massenmittel zu Zahlenmittel (M_w/M_n) bestimmt.

Dichte und Comonomer-Gehalt:

[0122] Die Bestimmung der Dichte und des Comonomergehalts erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Die IR-Spektren wurde an Folien mit einer Dicke von 0,1 mm, hergestellt durch Pressen bei 180°C für 15 min, gemessen. Die Korrelation der IR-Spektren zu der Dichte der Polymerproben erhielt man über eine chemische Kalibrierung gegenüber Polymerstandards, deren Dichte über Messung der Auftriebsdichte nach ISO 1183 bestimmt worden war. Die Korrelation der IR-Spektren zum Comonomergehalt der Polymerproben erhielt man über eine chemische Kalibrierung gegenüber Polymerstandards, deren Hexen-Gehalt über eine Auswertung von NMR-Spektren bestimmt worden war. Zur Messung der NMR-Spektren wurden die Polymerstandards unter Inertgas abgefüllt und eingeschmolzen. Als interner Standard dienten in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Lösungsmittelsignale, deren chemische Verschiebung auf TMS umgerechnet wurde.

[0123] Die Verzweigungen/1000 Kohlenstoffatomen wurden mittels ^{13}C -NMR bestimmt, wie von James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201–317 (1989) beschreiben und beziehen sich auf den Gesamt- CH_3 -Gruppen-Gehalt/1000 Kohlenstoffatomen.

Schmelztemperatur:

[0124] Die Schmelztemperatur T_m wurde durch DSC-Messung nach ISO 3146 mit einem ersten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute bis zu einer Temperatur von 200°C, einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 20°C pro Minute bis zu einer Temperatur von 25°C und einem zweiten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute wiederum bis zu einer Temperatur von 200°C ermittelt. Die Schmelztemperatur ist dann die Temperatur, bei der die beim zweiten Aufheizen gemessene Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufweist.

[0125] Der Inhalt der genannten vorgenannten Dokumente wird durch Bezugnahme Bestandteil dieser Patentanmeldung. Soweit nicht eindeutig anderweitig gekennzeichnet beziehen sich Mengenangaben und Ver-

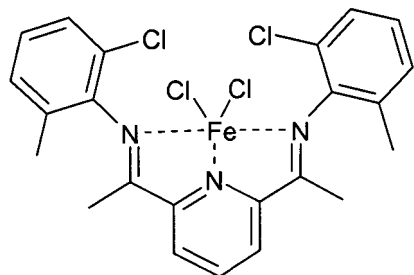
hältnisse immer auf die Massen.

Beispiele

[0126] Alle Synthesen und Polymerisationen wurden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Beispiel 1

Herstellung von 2,6-Bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid



[0127] 2,6-Bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin wurde wie in Beispiel 2 der WO 98/27124 beschrieben hergestellt und entsprechend der Vorschrift in Beispiel 8 der WO 98/27124 mit Eisen(II)chlorid zu 2,6-Bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid umgesetzt.

Beispiel 2

Herstellung eines geträgerten Hybridkatalysators

[0128] Sylopol 2107 (sprühgetrocknetes Kieselgel der Fa. Grace, Worms) wurde 6 h bei 600°C im Stickstoffstrom ausgeheizt.

[0129] Eine Mischung von 632 mg (1,042 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten 2,6-Bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid, 4,38 g (8,903 mmol) Bis(n-butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid (Fa. Crompton) und 188 ml MAO (Methylaluminoxan; 4,75 M in Toluol der Fa. Crompton; 895 mmol) wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend unter Rühren zu 147,9 g des vorbehandelten Kieselgels zugegeben und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das molare Verhältnis (Fe + Hf):Al betrug 1:90. Der erhaltene Feststoff wurde unter Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Man erhielt 310,4 g Katalysatorfeststoff, der noch 34 Gew.-% Lösungsmittel aufwies.

Beispiele 3–5

Polymerisation im 1-l-Stahlautoklaven

Beispiel 3

[0130] In einem mit Argon befüllten 1-l-Stahlautoklaven wurden 70 g Polyethylengrieß mit einer Teilchengröße von > 1 mm (Siebfraktion; ausgeheizt bei 80°C im Vakuum für 6 h und unter Argon gelagert) vorgelegt. Es wurden 150 mg Isoprenylaluminium (IPRA; IPRA in Heptan 100 mg/ml; Fa. Crompton) sowie 14 ml Heptan zugegeben. Nach 5 Minuten Rühren wurden 150 mg des in Beispiel 2 hergestellten Katalysatorfeststoffs zugegeben und der Katalysatorvorlagebehälter sowie die Leitungen wurden mit 2 ml Heptan nachgespült. Anschließend wurde auf 70°C erhitzt, solange Argon hinzugegeben bis ein Druck von 10 bar erreicht war und danach Ethylen bis zum Erreichen eines Druck von 20 bar eingeleitet. Anschließend wurde die Monomerzufuhr auf ein Gemisch aus Ethylen und dampfförmigem 1-Hexen umgestellt, wobei der 1-Hexen-Gehalt in diesem Gemisch 20 Vol.-% betrug. Für eine Stunde wurde der Reaktorinnendruck durch Zudosieren von Ethylen und 1-Hexen auf 20 bar gehalten. Danach wurde der Rühren abgestellt, die Ethylenzufuhr gestoppt, der Reaktor entspannt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde dem Reaktor entnommen, im Vakuum getrocknet und von dem Vorlagematerial durch Sieben getrennt. Es wurden 63 g Polyethylen erhalten.

[0131] Die weiteren Ergebnisse der Polymerisation können der nachstehenden Tabelle 1 entnommen wer-

den.

Beispiel 4

[0132] Die Vorgehensweise von Beispiel 3 wurde wiederholt. Jedoch wurden zusätzlich nach der Zugabe des Katalysatorfeststoffs und dem Nachspülen der Leitungen 20 mg Wasser mit Heptan mit Hilfe einer Mikrospritze in den Reaktor eingebracht. Es wurden 49 g Polyethylen erhalten.

[0133] Die weiteren Ergebnisse der Polymerisation können der nachstehenden Tabelle 1 entnommen werden.

Beispiel 5

[0134] Die Vorgehensweise von Beispiel 3 wurde wiederholt. Jedoch wurden zusätzlich nach der Druckerhöhung mit Argon auf 10 bar und vor der Ethylenzufuhr 22 mg CO₂ in den Reaktor eingebracht. Hierzu wurde eine Schleuse mit der entsprechenden Menge an gasförmigem CO₂ befüllt und das CO₂ mit Ethylen in den Autoklaven gespült. Es wurden 36 g Polyethylen erhalten.

[0135] Die weiteren Ergebnisse der Polymerisation können der nachstehenden Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1

Beispiel	Modifizier	Modifizier [mg]	Produktivität [g PE/g Kat.]	η [dl/g]	Dichte [kg/m ³]	Hexen [Gew.-%]	$M_w/10^3$ [g/mol]	M_w/M_n
3	ohne	0	420	2,58	951,3	4,9	139	15,2
4	Wasser	20	319	3,19	922,5	8,8	284,4	18,8
5	CO ₂	22	230	0,917	961,0	1	47,3	6,6

[0136] Aus einem Vergleich der Beispiele 4 und 3 lässt sich entnehmen, dass Wasser zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität und M_w führt, also selektiv den Anteil der niedermolekularen Komponente erniedrigt. Der durch den Eisenkatalysator ermöglichte sehr geringe Comonomereinbau in der niedermolekularen Komponente führt gleichzeitig zu einer drastischen Erniedrigung der Dichte, da die Dichte mit dem Comonomergehalt korreliert.

[0137] Der Zusatz von Kohlendioxid dagegen hat den gegenteiligen Effekt. Die Viskosität und der M_w werden drastisch erniedrigt, während die Dichte stark erhöht wird, da selektiv die höhenmolekulare Komponente in ihrer Aktivität reduziert wird.

[0138] Obwohl in beiden Fällen die eingesetzte Modifiziermenge die Katalysatorkomponente, für die der jeweilige Modifizier sensitiv ist, sehr stark desaktiviert, wird die Gesamtproduktivität nur relativ wenig beeinflusst. Dies unterstreicht die hohe Selektivität der erfindungsgemäßen Modifizier, da im Normalfall mit deutlich niedrigeren Konzentrationen gearbeitet wird.

Beispiele 6 und 7

Kontinuierliche Gasphasenpolymerisation

[0139] In einem kontinuierlich betriebenen Gasphasenwirbelschichtreaktor wurden mit einer Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% Ethylen, 0,3 Vol.-% Hexen und 5 Vol.-% Hexan bei einem Reaktordruck von 20 bar und einer Reaktortemperatur von 100°C Ethylen-Hexen-Copolymere mit dem in Beispiel 2 hergestellten Katalysatorfeststoff hergestellt. Als Inertgas wurde Stickstoff eingesetzt (44 Vol.-%). Weiterhin wurden 0,1 g/h Triisobutylaluminium und 6 ppm, bezogen auf die ausgetragene Polymermenge (Ausstoß), Costelan AS 100 (H. Costenoble GmbH & Co. KG, Eschborn) als Lösung in Hexan zudosiert. Die Dosierate für den Katalysatorfeststoff betrug 4,0 g/h in Beispiel 6 und 2,9 g/h in Beispiel 7. In Beispiel 7 wurden zusätzlich 10 mol ppm Wasser, bezogen auf Ausstoß, gasförmig zudosiert, wobei der Zugabe durch Einleitung von feuchtem Stickstoff mit einem Wassergehalt 100 ppm erfolgte.

[0140] Die Ergebnisse der Beispiele 6 und 7 sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Beispiel	H ₂ O [ppm]	Ausstoß [kg/h]	Produktivität [g PE/ g Kat.]	η [dl/g]	Dichte [kg/m ³]	MFR ₂₁ [g/10']	Schütt- dichte [kg/m ³]	M _w /10 ³ [g/mol]	M _w /M _n
6	0	5	1360	2,18	944,9	29,5	420	144,4	10,1
7	10	4	1220	2,42	943,6	17,0	390	167,7	10,8

[0141] Aus dem Vergleich der Beispiele 6 und 7 ist ersichtlich, dass die relative Menge des niedermolekularen comonomerfreien Polymeranteils durch Wasserzugabe im Gesamtpolymer zurückgeht, was sich in Gesamtpolymereigenschaften durch ein höheres M_w und höhere intrinsische Viskosität sowie geringere MFR und Dichte bemerkbar macht. Weiterhin lässt sich aus Tabelle 2 entnehmen, dass die Methode eine Fein-Regulierung der Mengenanteile in Prozentbereich ermöglicht. Daher ist nicht nur gezeigt, dass dieses Verfahren wie aus den Beispielen 4 und 5 hervorgeht zur selektiven starken Veränderung der Massenanteile der im Polymeren geeignet ist, sondern auch zur Fein-Regulierung der Mengenverhältnissen in einem kontinuierlichen Verfahren. Daher lässt sich mit Hilfe des Erfindungsgemäßen Verfahrens ein Produkt mit vorgegebenen Eigenschaften beim Einsatz von Hybridkatalysatoren in sehr engen Grenzen einstellen und regeln.

Patentansprüche

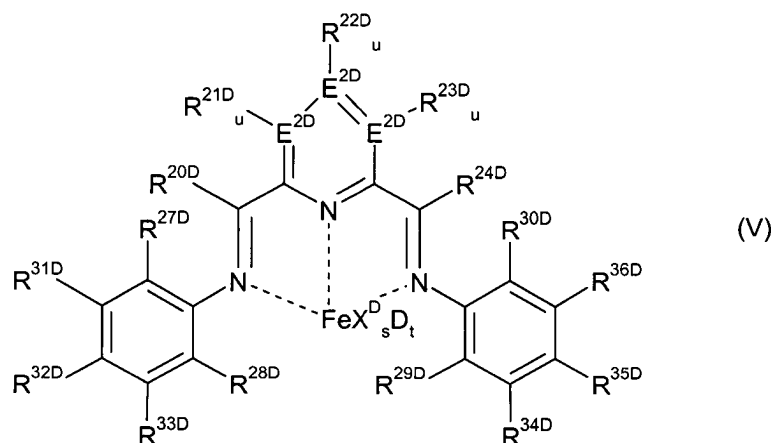
1. Verfahren zur Herstellung von Olefin-Polymerisaten umfassend die Polymerisation mindestens eines α -Olefins in Gegenwart eines Hybridkatalysators zur Herstellung eines Polymers, das mindestens eine höhermolekulare und eine niedrigermolekulare Komponente aufweist, in Gegenwart von Wasser in einer Menge von 2 mol ppm bis 100 mol ppm und/oder Kohlendioxid in einer Menge von 2 mol ppm bis 100 mol ppm, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, um das Verhältnis der höhenmolekularen zur niedrigermolekularen Komponente zu verändern.

2. Verfahren zur Steuerung des Verhältnisses einer höhenmolekularen Polymerkomponente zu einer niedrigermolekularen Polymerkomponente in einem Olefinpolymerisat umfassend die Polymerisation mindestens eines α -Olefins bei Temperaturen von 50 bis 130 °C und Drücken von 0,1 bis 150 MPa in Gegenwart eines Hybridkatalysators, wobei zur Verringerung des Anteils der höhenmolekularen Polymerkomponente Kohlendioxid in einer Menge von 2 mol ppm bis 100 mol ppm und zur Verringerung des Anteils der niedrigermolekularen Polymerkomponente Wasser in einer Menge von 2 mol ppm bis 100 mol ppm, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei sich die höhenmolekulare Polymerkomponente und die niedrigermolekulare Polymerkomponente ihrem Comonomergehalt um mindestens 30 % unterscheiden.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Hybridkatalysator eine Katalysator-komponente umfasst, die eine Übergangsmetallkoordinationsverbindung enthaltend Eisen oder Kobalt enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Übergangsmetallkoordinationsverbindung die allgemeine Formel (V) aufweist,



worin

E^{2D} unabhängig voneinander Kohlenstoff, Stickstoff oder Phosphor, insbesondere Kohlenstoff, bedeuten, R^{20D} und R^{24D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, $-NR^{26D}_2$ oder $-SiR^{26D}_3$ ist, wobei die organischen Reste R^{20D} und R^{24D} auch durch Halogene substituiert sein können,

R^{21D} bis R^{23D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, Halogen, $-NR^{26D}_2$ oder $-SiR^{26D}_3$ ist, wobei die organischen Reste R^{21D} bis R^{23D} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei vicinale Reste R^{21D} bis R^{23D} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder zwei vicinale Reste R^{21D} bis R^{23D} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

u unabhängig voneinander 0 für E^{2D} gleich Stickstoff oder Phosphor und 1 für E^{2D} gleich Kohlenstoff ist,

R^{27D} bis R^{30D} unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, Halogen, $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$ oder $-SiR^{26D}_3$ ist, wobei die organischen Reste R^{27D} bis R^{30D} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei vicinale Reste R^{27D} bis R^{30D} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{27D} bis R^{30D} zu einem fünf-, sechs oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

R^{31D} bis R^{36D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, Halogen, $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$ oder $-SiR^{26D}_3$, wobei die organischen Reste

R^{31D} bis R^{36D} auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei vicinale Reste R^{31D} bis R^{36D} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{31D} bis R^{36D} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

v unabhängig voneinander 0 oder 1,

X^D unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, Arylalkyl mit 1–10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$, $-SR^{26D}$, $-SO_3R^{26D}$, $-O-C(O)-R^{26D}$, $-CN$, $-SCN$, β -Diketonat, CO, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen und die Reste X^D gegebenenfalls miteinander verbunden sind,

R^{26D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6–20 C-Atomen im Arylrest, wobei die organischen Reste R^{26D} auch durch Halogene oder Stickstoff- und Sauerstoffhaltige Gruppen substituiert sein können und je zwei Reste R^{26D} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

s 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 2 oder 3,

D ein neutraler Donor und

t 0 bis 4, insbesondere 0, 1 oder 2.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Hybridkatalysator eine Katalysatorkomponente enthält, die einen Cyclopentadienylliganden aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die als Übergangsmetall Titan, Zirkonium, Hafnium, Chrom oder Va-

nadium enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Katalysatorkomponente Hafnium oder Chrom enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Übergangsmetallverbindungen in geträgerter Form oder als Feststoffe bei der Polymerisation eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Verhältnis der höhenmolekularen Polymerfraktion zur niedrigermolekularen Polymerfraktion von 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 90 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Polymerisation in der Gasphase oder in Suspension erfolgt.
12. Verfahren zur Regelung des Verhältnisses einer höhenmolekularen Polymerkomponente zu einer niedrigermolekularen Polymerkomponente in einem Olefinpolymerisat unter Einsatz des Steuerungsverfahrens nach einem der Ansprüche 2–11, umfassend
 - Messung des Verhältnisses der höhenmolekularen Polymerkomponente zu der niedrigermolekularen Polymerkomponente im Polymerprodukt,
 - Berechnung der Menge an Kohlendioxid, die zur Erzielung eines vorgegebenen Verhältnisses erforderlich ist, wenn das gemessene Verhältnis größer als das vorgegebene Verhältnis ist, oder Berechnung der Menge an Wasser, die zur Erzielung des vorgegebenen Verhältnisses erforderlich ist, wenn das gemessene Verhältnis kleiner als das vorgegebene Verhältnis ist,
 - Dosierung der berechneten Menge an Wasser oder Kohlendioxid in die Reaktionsmischung.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Messung des Verhältnisses der höhenmolekularen Polymerkomponente zu der niedrigermolekularen Polymerkomponente mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erfolgt.
14. Verwendung von Kohlendioxid zur Erniedrigung des Verhältnisses einer höhenmolekularen Komponente zu einer niedrigermolekularen Komponente in einem Olefinpolymerisat während der Polymerisation mindestens eines α -Olefins in Gegenwart eines Hybridkatalysators umfassend eine auf Eisen basierende Katalysatorkomponente und eine einen Cyclopentadienylliganden aufweisende Katalysatorkomponente.
15. Verwendung von Wasser zur Erhöhung des Verhältnisses einer höhenmolekularen Komponente zu einer niedrigermolekularen Komponente in einem Olefinpolymerisat während der Polymerisation mindestens eines α -Olefins in Gegenwart eines Hybridkatalysators umfassend eine auf Eisen basierende Katalysatorkomponente und eine einen Cyclopentadienylliganden aufweisende Katalysatorkomponente.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig.

