



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 22 909 T2** 2006.06.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 250 190 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 22 909.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/42496**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 992 600.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/041920**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.10.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 21/00** (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

454975 **03.12.1999** **US**

(73) Patentinhaber:

ConocoPhillips Co., Bartlesville, Okla., US

(74) Vertreter:

Rehberg Hüppe + Partner, 37073 Göttingen

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**MCDANIEL, P., Max, Bartlesville, US; COLLINS, S.,
Kathy, Bartlesville, US; HAWLEY, R., Gil, Dewey,
US; JENSEN, D., Michael, Bartlesville, US;
WITTNER, Christopher E., Bartlesville, US;
BENHAM, A., Elizabeth, Bartlesville, US; EATON,
P., Anthony, Sugar Land, US; MARTIN, L., Joel,
Bartlesville, US**

(54) Bezeichnung: **KATALYSATOR MIT ORGANOMETALLISCHER ZUSAMMENSETZUNG**

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

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf das Gebiet von Katalysatoren mit metallorganischen Verbindungen.

[0002] Die Herstellung von Polymeren ist ein Geschäft von vielen Milliarden Dollar. Dieses Geschäft erzeugt jedes Jahr Milliarden Pfund von Polymeren. Millionen Dollar sind für das Entwickeln von Technologien ausgegeben worden, die den Wert dieses Geschäfts steigern können.

[0003] Eine dieser Technologien wird Metallocenkatalysator-Technologie genannt. Metallocenkatalysatoren sind seit etwa 1958 bekannt. Ihre niedrige Produktivität erlaubte es jedoch nicht, sie zu kommerzialisieren. Ungefähr 1975 wurde entdeckt, dass Kontaktieren eines Teils Wasser mit einem Teil Trimethylaluminium, um Methylaluminiumoxan zu bilden, und dann Kontaktieren solch eines Aluminiumoxans mit einer Metallocenverbindung einen Metallocenkatalysator ausbildet, der größere Aktivität aufweist. Es wurde jedoch bald realisiert, dass große Mengen an teurem Methylaluminiumoxan benötigt werden, um einen aktiven Metallocenkatalysator auszubilden. Dies ist ein signifikantes Hindernis für die Kommerzialisierung von Metallocenkatalysatoren gewesen.

[0004] Fluororganische Boratverbindungen sind anstelle von großen Mengen an Methylaluminiumoxan verwendet worden. Dies ist jedoch nicht zufrieden stellend, da Boratverbindungen sehr empfindlich gegenüber Katalysatorvergiftung und -zersetzung sind, und ebenfalls sehr teuer sein können.

[0005] Es sollte auch festgestellt werden, dass es wichtig ist, einen heterogenen Katalysator zu haben. Dies liegt daran, dass heterogene Katalysatoren für die meisten modernen kommerziellen Polymerisationsprozesse benötigt werden. Weiterhin können heterogene Katalysatoren zur Ausbildung von im Wesentlichen gleichmäßigen Polymerpartikeln führen, die eine hohe Schüttdichte aufweisen. Diese Typen von im Wesentlichen gleichmäßigen Partikeln sind wünschenswert, weil sie die Effektivität der Polymerproduktion und des Polymertransports verbessern. Es sind Anstrengungen unternommen worden, heterogene Metallocenkatalysatoren herzustellen; diese Katalysatoren waren jedoch nicht ganz zufrieden stellend.

[0006] Die WO-A-9960033 offenbart Katalysatorzusammensetzungen, die nützlich für die Polymerisierung mindestens eines Monomers sind, wobei die Katalysatorzusammensetzungen aufweisen: (1) eine behandelte Festoxydverbindung, die durch Kontaktieren mindestens eines Festoxyds mit mindestens einer Elektronen entziehenden Anionenquelle hergestellt ist, (2) eine Metallocenverbindung der Gruppe IVA und (3) eine aluminiumorganische Verbindung.

[0007] Deshalb stellen die Erfinder diese Erfindung bereit, um zu helfen, diese Probleme zu lösen.

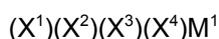
[0008] Ein Prozess wird bereitgestellt, der eine Katalysatorzusammensetzung produziert, die verwendet werden kann, um mindestens ein Polymer zu polymerisieren, um ein Polymer zu produzieren.

[0009] Eine Katalysatorzusammensetzung wird ebenfalls bereitgestellt.

[0010] Ein Prozess wird bereitgestellt, der das Kontaktieren mindestens eines Monomers und der Katalysatorzusammensetzung unter Polymerisationsbedingungen aufweist, um das Polymer zu produzieren.

[0011] Das mit der Katalysatorzusammensetzung dieser Erfindung produzierte Polymer kann weiterhin zu einem Artikel geformt werden.

[0012] Gemäß dieser Erfindung wird ein Prozess zum Herstellen einer Katalysatorzusammensetzung bereitgestellt. Der Prozess weist auf das (oder optional "besteht im Wesentlichen aus dem" oder "besteht aus dem") Kontaktieren einer metallorganischen Verbindung, einer aluminiumorganischen Verbindung und einer behandelten Festoxydverbindung, um die Katalysatorzusammensetzung zu produzieren, wobei die metallorganische Verbindung die folgende Grundformel aufweist:



wobei M^1 Titan, Zirkon oder Hafnium ist;

wobei (X^1) unabhängig ein Zyklopentadienyl, ein Indenyl, ein Fluorenyl, ein substituiertes Zyklopentadienyl, ein substituiertes Indenyl oder ein substituiertes Fluorenyl ist;

wobei jeder Substituent an dem substituierten Zyklopentadienyl, dem substituierten Indenyl oder dem substi-

tuierten Fluorenyl von (X¹) eine aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine Kombination von aliphatischen und zyklischen Gruppen, eine Silylgruppe, eine Alkylhalogenidgruppe, ein Halogenid, eine metallorganische Gruppe, eine Phosphorgruppe, eine Stickstoffgruppe, eine Borgruppe oder eine Germaniumgruppe ist; wobei mindestens ein Substituent an (X¹) eine Brückengruppe sein kann, die (X¹) und (X²) miteinander verbindet;

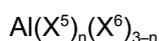
wobei (X³) und (X⁴) unabhängig voneinander ein Halogenid, eine aliphatische Gruppe, eine substituierte aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine substituierte zyklische Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Kombination einer substituierten aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Kombination einer substituierten aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Amidogruppe, eine substituierte Amidogruppe, eine Phosphidogruppe, eine substituierte Phosphidogruppe, eine Alkyloxidgruppe, eine substituierte Alkyloxidgruppe, eine Aryloxidgruppe, eine substituierte Aryloxidgruppe, eine metallorganische Gruppe oder eine substituierte metallorganische Gruppe sind;

wobei (X²) ein Zyklopentadienyl, ein Indenyl, ein Fluorenyl, ein substituiertes Zyklopentadienyl, ein substituiertes Indenyl, ein substituiertes Fluorenyl, ein Halogenid, eine aliphatische Gruppe, eine substituierte aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine substituierte zyklische Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Kombination von substituierten aliphatischen Gruppen und zyklischen Gruppen, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Kombination einer substituierten aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Amidogruppe, eine substituierten Amidogruppe, eine Phosphidogruppe, eine substituierte Phosphidogruppe, eine Alkoxydgruppe, eine substituierte Alkyoxidgruppe, eine Aryloxidgruppe, eine substituierte Aryloxidgruppe, eine metallorganische Gruppe oder eine substituierte metallorganische Gruppe ist;

wobei jeder Substituent an (X²) eine aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Silylgruppe, eine Alkylhalogenidgruppe, ein Halogenid, eine metallorganische Gruppe, eine Phosphorgruppe, eine Stickstoffgruppe, eine Borgruppe oder eine Germaniumgruppe ist;

wobei mindestens ein Substituent an (X²) eine Brückengruppe sein kann, die (X¹) und (X²) miteinander verbindet;

wobei die aluminiumorganische Verbindung die folgende Grundformel aufweist:



wobei (X⁵) ein Hydrokarbyl mit von 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen ist;

wobei (X⁶) ein Halogenid, ein Hydrid oder ein Alkoxid ist; und

wobei "n" eine Zahl von 1 bis 3 (einschließlich) ist;

wobei die behandelte Festoxidverbindung mindestens ein Halogen, Zirkon und eine Festoxidverbindung aufweist;

wobei das Halogen mindestens eines von Chlor, Brom und Fluor ist;

wobei die Festoxidverbindung Aluminiumoxid, ein Aluminiumphosphat, ein Aluminiumsilikat oder eine Mischung von irgendwelchen zwei oder mehr der genannten Festoxidverbindungen ist;

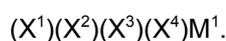
wobei der Prozess in der Abwesenheit von Aluminiumoxanen abläuft.

[0013] Durch die Verwendung des Begriffs "im Wesentlichen bestehend aus" ist gemeint, dass der Prozess nicht irgendeinen über die aufgezählten Schritte hinausgehenden weiteren Schritt aufweist, der einen nachteiligen Effekt auf das mit der Erfindung angestrebte Ziel hat.

[0014] Gemäß einem anderen Aspekt dieser Erfindung, wird ein Prozess bereitgestellt, der das Kontaktieren mindestens eines Monomers und der Katalysatorzusammensetzung unter Polymerisationsbedingungen aufweist, um ein Polymer zu produzieren.

[0015] Gemäß einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung wird das gemäß dieser Erfindung produzierte Polymer zu einem Produkt geformt.

[0016] Metallorganischen Verbindungen, die bei dieser Erfindung verwendet werden, weisen die folgende allgemeine Formel auf:



[0017] In dieser Formel ist M¹ aus der Gruppe ausgewählt, die aus Titan, Zirkon oder Hafnium besteht. Derzeit ist es am meisten bevorzugt, wenn M¹ Zirkon ist.

[0018] In dieser Formel ist (X^1) unabhängig aus der Gruppe (hier im Folgenden "Gruppe OMC-1") ausgewählt, die besteht aus Zyklopentadienylen, Indenylen, Fluorenylen, substituierten Zyklopentadienylen, substituierten Indenylen, so wie z. B. Tetrahydroindenylen, und substituierten Fluorenylen, so wie z. B. Octahydrofluorenylen.

[0019] Substituenten bei den substituierten Zyklopentadienylen, substituierten Indenylen und substituierten Fluorenylen von (X^1) können unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus aliphatischen Gruppen, zyklischen Gruppen, einer Kombination von aliphatischen und zyklischen Gruppen, Silylgruppen, Alkylhalogenidgruppen, Haliden, metallorganischen Gruppen, Phosphorgruppen, Stickstoffgruppen, Borgruppen und Germaniumgruppen besteht, solange wie diese Gruppen nicht wesentlich und nachteilig die Polymerisationsaktivität der Katalysatorzusammensetzung beeinflussen.

[0020] Geeignete Beispiele für aliphatische Gruppen sind Hydrocarbyle, so wie z. B. Paraffine und Olefine. Geeignete Beispiele für zyklische Gruppen sind Zykloparaffine, Zyκλοolefine, Zyκλοazetylene und Arene. Substituierte Silylgruppen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Alkylsilylgruppen, wobei jede Alkylgruppe von 1 bis zu etwa 10 Kohlenstoffatome enthält, Arylsilylgruppen und Arylalkylsilylgruppen. Geeignete Alkylhalidgruppen weisen Alkylgruppen mit einem bis zu etwa 12 Kohlenstoffatomen auf. Geeignete metallorganische Gruppen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, substituierte Silyl-derivate, substituierte Zinngruppen, substituierte Germaniumgruppen und substituierte Borgruppen.

[0021] Geeignete Beispiele für solche Substituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, tert-Butyl, Isobutyl, Amyl, Isoamyl, Hexyl, Zyκλοhexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Dezyl, Dodezyl, 2-Ethylhexyl, Pentenyl, Butenyl, Phenyl, Chlor, Brom, Jod, Trimethylsilyl und Phenylsilyl.

[0022] In dieser Formel sind (X^3) und (X^4) unabhängig voneinander aus der Gruppe (im Folgenden "Gruppe OMC-III") ausgewählt, die besteht aus Haliden, aliphatischen Gruppen, substituierten aliphatischen Gruppen, zyklischen Gruppen, substituierten zyklischen Gruppen, Kombinationen von aliphatischen Gruppen und zyklischen Gruppen, Kombinationen von substituierten aliphatischen Gruppen und zyklischen Gruppen, Kombinationen von aliphatischen Gruppen und substituierten zyklischen Gruppen, Kombinationen von substituierten aliphatischen Gruppen und substituierten zyklischen Gruppen, Amidogruppen, substituierten Amidogruppen, Phosphidogruppen, substituierten Phosphidogruppen, Alkyloxidgruppen, substituierten Alkyloxidgruppen, Aryloxidgruppen, substituierten Aryloxidgruppen, metallorganischen Gruppen oder substituierten metallorganischen Gruppen, solange diese Gruppen die Polymerisationsaktivität der Katalysatorzusammensetzung nicht wesentlich und negativ beeinflussen.

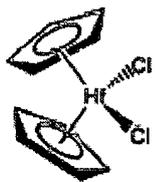
[0023] Geeignete Beispiele für aliphatische Gruppen sind Hydrocarbyle, so wie z. B. Paraffine und Olefine. Geeignete Beispiele für zyklische Gruppen sind Zykloparaffine, Zyκλοolefine, Zyκλοazetylene und Arene. Derzeit ist es bevorzugt, wenn (X^3) und (X^4) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Haliden und Hydrocarbyle besteht, wobei solche Hydrocarbyle die von einem bis zu etwa zehn Kohlenstoffatome aufweisen, bevorzugt sind. Jedoch ist es am meisten bevorzugt, wenn (X^3) und (X^4) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Fluor, Chlor und Methyl besteht.

[0024] In dieser Formel kann (X^2) entweder aus der Gruppe OMC-I oder aus der Gruppe OMC-II ausgewählt sein.

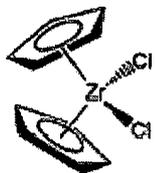
[0025] Mindestens ein Substituent bei (X^1) oder (X^2) kann eine Brückengruppe sein, die (X^1) und (X^2) miteinander verbindet, solange diese Brückengruppe die Aktivität der Katalysatorzusammensetzung nicht wesentlich und negativ beeinflusst. Geeignete Brückengruppen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, aliphatische Gruppen, zyklische Gruppen, Kombinationen von aliphatischen Gruppen und zyklischen Gruppen, Phosphorgruppen, Stickstoffgruppen, metallorganische Gruppen, Silizium, Phosphor, Bor und Germanium.

[0026] Geeignete Beispiele für aliphatische Gruppen sind Hydrocarbyle, so wie z. B. Paraffin und Olefine. Geeignete Beispiele für zyklische Gruppen sind Zykloparaffine, Zyκλοolefine, Zyκλοazetylene und Arene. Geeignete metallorganische Verbindungen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, substituierte Silyl-derivate, substituierte Zinngruppen, substituierte Germaniumgruppen und substituierte Borgruppen. Verschiedene Prozesse sind bekannt, um diese metallorganischen Verbindungen herzustellen, siehe z. B. die US-Patente 4,939,217; 5,210,352; 5,436,305; 5,401,817; 5,631,335; 5,517,880; 5,191,132; 5,480,848; 5,399,636; 5,565,592; 5,347,026; 5,594,078; 5,498,581; 5,496,781; 5,563,284; 5,554,795; 5,420,320; 5,451,649; 5,541,272; 5,705,478; 5,631,203; 5,654,454; 5,705,579 und 5,668,230 Konkrete Beispiele für solche metallorganische Verbindungen sind die folgenden:

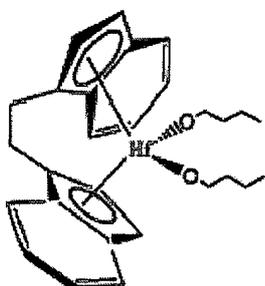
Bis(zyklopentadienyl)hafniumdichlorid



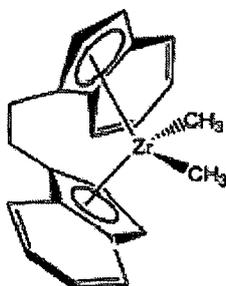
Bis(zyklopentadienyl)zirkondichlorid;



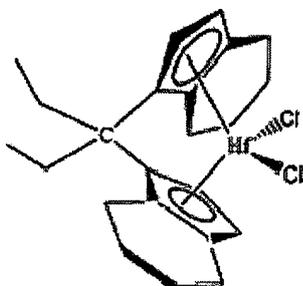
1,2-Ethandiylbis(eta-5-1-indenyl)di-n-butoxyhafnium;



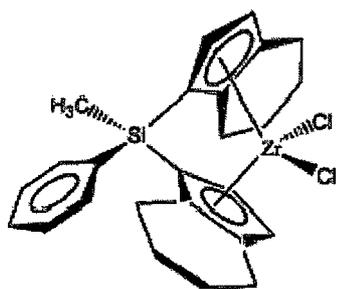
1,2-Ethandiylbis(eta-5-1-indenyl)dimethylzirkon;



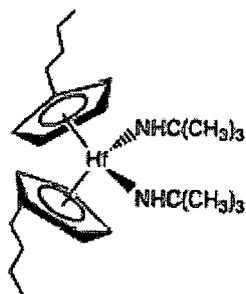
3,3-Pentandiylbis((eta-5-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid;



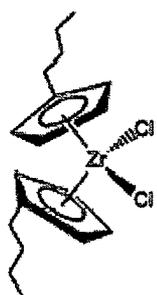
Methylphenylsilylbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid;



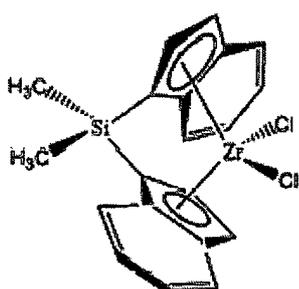
Bis(n-butylzyklopentadienyl)bis(di-t-butylamid)hafnium;



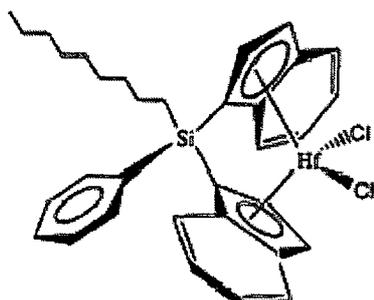
Bis(n-butylzyklopentadienyl)zirkondichlorid;



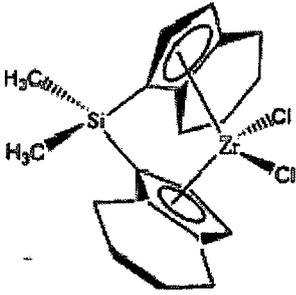
Dimethylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid;



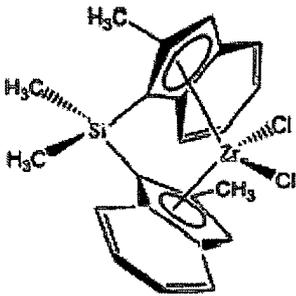
Octylphenylsilylbis(1-indenyl)hafniumdichlorid;



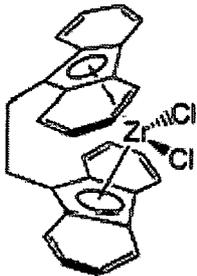
Dimethylsilylbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid;



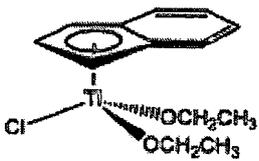
Dimethylsilylbis(2-methyl-1-indenyl)zirkondichlorid;



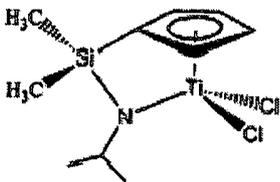
1,2-Ethandiylbis(9-fluorenyl)zirkondichlorid;



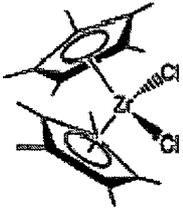
Indenyldiethoxytitan(IV)chlorid;



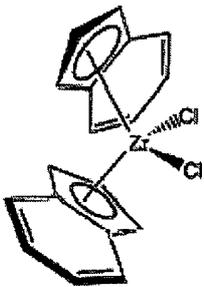
(Isopropylamiddimethylsilyl)zyklopentadienyltitandichlorid;



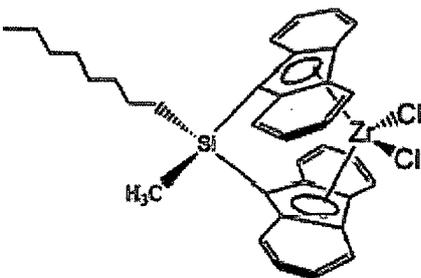
Bis(pentamethylzyklopentadienyl)zirkondichlorid;



Bis(indenyl)zirkondichlorid;

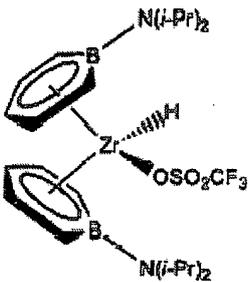


Methyloctylsilylbis(9-fluorenyl)zirkondichlorid;



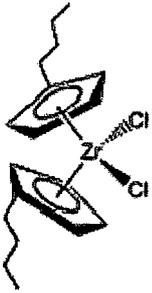
und

Bis-[1-(N,N-Diisopropylamin)boratabenzen]hydrido-zirkontrifluormethylsulfon

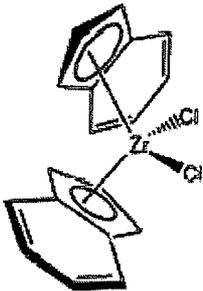


[0027] Vorzugsweise ist die genannte metallorganische Verbindung aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus

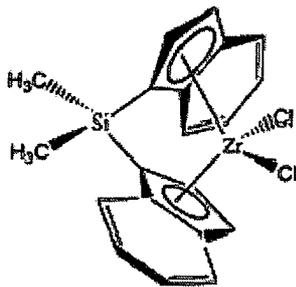
Bis(n-butylzyklopentadienyl)zirkondichlorid;



Bis(indenyl)zirkondichlorid;

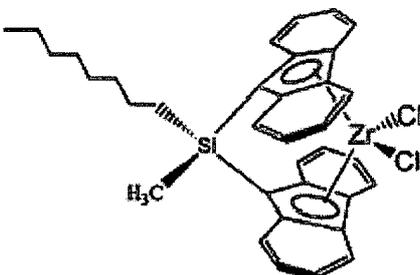


Dimethylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid;

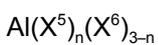


und

Methyloctylsilylbis(9-fluorenyl)zirkondichlorid



[0028] Aluminiumorganische Verbindungen weisen die folgende Grundformel auf:



[0029] In dieser Formel ist (X^5) ein Hydrocarbyl mit von einem bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen. Derzeit ist es bevorzugt, wenn (X^5) ein Alkyl mit von 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen ist. Jedoch ist es am meisten bevorzugt, wenn (X^5) aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Isobutyl besteht.

[0030] In dieser Formel ist (X^6) ein Halid, Hydrid oder Alkoxid. Derzeit ist es bevorzugt, wenn (X^6) unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fluor und Chlor besteht. Jedoch ist es am meisten bevorzugt, wenn

(X⁶) Chlor ist.

[0031] In dieser Formel ist "n" eine Zahl von 1 bis 3 einschließlich. Jedoch ist es bevorzugt, wenn "n" 3 ist.

[0032] Beispiele für solche Verbindungen sind die folgenden:

Trimethylaluminium;
Triethylaluminium (TEA);
Tripropylaluminium;
Diethylaluminiummethoxid;
Tributylaluminium;
Diisobutylaluminiumhydrid;
Triisobutylaluminiumhydrid;
Triisobutylaluminium und
Diethylaluminiumchlorid.

[0033] Derzeit ist TEA bevorzugt.

[0034] Die behandelte Festoxydverbindung weist mindestens ein Halogen, Zirkon und eine Festoxydverbindung auf. Das Halogen ist mindestens eines, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche besteht aus Chlor, Brom und Fluor. Die Festoxydverbindung wird aus der Gruppe ausgewählt, die aus Aluminiumoxyd, einem Aluminiumphosphat, einem Aluminiumsilikat und Mischungen davon besteht. Vorzugsweise ist die Festoxydverbindung Aluminiumoxyd. Die Festoxydverbindung kann durch jegliches im Stand der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise Gelieren, Cogelieren, Imprägnierung einer Verbindung auf die andere und Flammenhydrolyse.

[0035] Allgemein beträgt die Oberflächenfläche der Festoxydverbindung nach dem Kalzinieren bei 500 °C von etwa 100 bis etwa 1.000 m²/g, vorzugsweise von etwa 200 bis etwa 800 m²/g und am meisten bevorzugt von 250 bis 600 m²/g.

[0036] Das Porenvolumen der Festoxydverbindung ist typischerweise größer als etwa 0,5 cm³/g, vorzugsweise größer als etwa 0,8 cm³/g und am meisten bevorzugt größer als 1,0 cm³/g.

[0037] Um die behandelte Festoxydverbindung herzustellen, wird mindestens eine Zirkon enthaltende Verbindung mit der Festoxydverbindung auf irgendeine im Stand der Technik bekannte Weise kontaktiert, um eine Zirkon enthaltende Festoxydverbindung herzustellen. Das Zirkon kann der Festoxydverbindung vor dem Kalzinieren oder in einem separaten Schritt nach dem Kalzinieren der Festoxydverbindung zugegeben werden.

[0038] Allgemein wird die Festoxydverbindung mit einer wässrigen oder organischen Lösung der Zirkon enthaltenden Verbindung vor dem Kalzinieren kontaktiert. Z. B. kann das Zirkon zu der Festoxydverbindung durch Ausbilden einer Suspension der Festoxydverbindung in einer Lösung der Zirkon enthaltenden Verbindung und einem geeigneten Lösungsmittel, wie beispielsweise Alkohol oder Wasser, zugegeben werden. Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen wegen ihrer Flüchtigkeit und geringen Oberflächenspannung. Eine geeignete Menge der Lösung wird verwendet, um die gewünschte Konzentration an Zirkon nach dem Trocknen bereitzustellen. Jegliche wasserlösliche oder organisch lösliche Zirkonverbindung ist geeignet, die die Festoxydverbindung mit Zirkon imprägnieren kann. Beispiele umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Zirkontetrapropoxid, Zirkonylnitrat, Zirkonazetylazetonat und Mischungen davon. Trocknen kann durch jegliches im Stand der Technik bekannte Verfahren bewirkt werden. Z. B. kann das Trocknen durch Saugfiltrieren gefolgt von Verdampfen, Vakuumtrocknen, Sprühtrocknen oder Flashtrocknen komplettiert werden.

[0039] Wenn das Zirkon nach der Kalzinierung zugegeben wird, ist es ein bevorzugtes Verfahren, die Festoxydverbindung mit einer Kohlenwasserstofflösung einer Zirkon enthaltenden Verbindung, vorzugsweise eines Zirkonalkoxyds oder -halids, wie beispielsweise ZrCl₄, ZrOR₄ und dgl., wobei R eine Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen ist, zu imprägnieren. Beispiele für das Zirkonalkoxyd umfassen, aber sind nicht beschränkt auf, Zirkontetrapropoxyd, Zirkontetrautoxyd und dgl.

[0040] Allgemein liegt die Menge an Zirkon, die in der Zirkon enthaltenden Festoxydverbindung vorliegt, in einem Bereich von etwa 0,1 bis etwa 30 Gewichtsprozent Zirkon, wobei sich die Gewichtsprozent auf das Gewicht der Zirkon enthaltenden Festoxydverbindung vor dem Kalzinieren oder die Menge beziehen, die zu einer zuvor kalzinierten Festoxydverbindung hinzu gegeben wird. Vorzugsweise liegt die Menge des Zirkons, die in der Zirkon enthaltenden Festoxydverbindung vorliegt, in einem Bereich von etwa 0,5 bis etwa 20 Gewichtspro-

zent Zirkon bezogen auf das Gewicht der Zirkon enthaltenden Festoxydverbindung vor dem Kalzinieren oder auf die Menge, die zu einer zuvor kalzinierten Festoxydverbindung hinzu gegeben wird. Am meisten bevorzugt liegt die Menge des Zirkons, die in der Zirkon enthaltenden Festoxydverbindung vorliegt, in einem Bereich von 1 bis 10 Gewichtsprozent Zirkon bezogen auf das Gewicht der Zirkon enthaltenden Festoxydverbindung vor dem Kalzinieren oder die Menge, die zu einer zuvor kalzinierten Festoxydverbindung hinzu gegeben wird.

[0041] Bevor oder nachdem die Festoxydverbindung mit der Zirkon enthaltenden Verbindung kombiniert wird, um die Zirkon enthaltende Festoxydverbindung herzustellen, wird sie für etwa 1 min bis etwa 100 h, vorzugsweise von etwa 1 h bis etwa 50 h und am meisten bevorzugt von 3 bis 20 h kalziniert. Allgemein wird das Kalzinieren bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 200 °C bis etwa 900 °C, vorzugsweise von etwa 300 °C bis etwa 700 °C und am meisten bevorzugt von 350 °C bis 600 °C durchgeführt. Das Kalzinieren kann in jeglicher geeigneten Atmosphäre durchgeführt werden. Allgemein kann das Kalzinieren in einer inerten Atmosphäre abgeschlossen werden. Alternativ kann das Kalzinieren in einer oxidierenden Atmosphäre durchgeführt werden, so wie Sauerstoff oder Luft, oder in einer reduzierenden Atmosphäre, so wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd.

[0042] Nach dem Kalzinieren oder während des Kalzinierens wird die Zirkon enthaltende Festoxydverbindung mit mindestens einer Halogen enthaltenden Verbindung kontaktiert. Die Halogen enthaltende Verbindung wird aus der Gruppe ausgewählt, die aus Chlor enthaltenden Verbindungen, Brom enthaltenden Verbindungen und Fluor enthaltenden Verbindung besteht. Die Halogen enthaltende Verbindung kann in einer flüssigen Phase oder vorzugsweise einer Dampfphase vorliegen. Optional kann die Festoxydverbindung bei 100 bis 900 °C kalziniert werden, bevor sie mit der Halogen enthaltenden Verbindung kontaktiert wird.

[0043] Jegliches Verfahren, das im Stand der Technik zum Kontaktieren der Festoxydverbindung mit der Fluor enthaltenden Verbindung bekannt ist, kann bei dieser Erfindung verwendet werden. Ein übliches Verfahren ist es, die Festoxydverbindung vor dem Kalzinieren mit einer wässrigen Lösung eines Fluorid enthaltenden Salzes zu imprägnieren, so wie Ammoniumfluorid $[\text{NH}_4\text{F}]$, Ammoniumbifluorid $[\text{NH}_4\text{HF}_2]$, Fluorwasserstoffsäure $[\text{HF}]$, Ammoniumsiliziumfluorid $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$, Ammoniumfluorborat $[\text{NH}_4\text{BF}_4]$, Ammoniumfluorophosphat $[\text{NH}_4\text{PF}_6]$ und Mischungen davon.

[0044] Bei einem zweiten Verfahren kann die Fluor enthaltende Verbindung in einer organischen Verbindung, so wie einem Alkohol, aufgelöst und zu der Festoxydverbindung hinzu gegeben werden, um ein Schrumpfen der Poren während des Trocknens zu minimieren. Trocknen kann durch ein im Stand der Technik bekanntes Verfahren bewirkt werden, wie z. B. Vakuumtrocknen, Sprühtrocknen, Flashtrocknen und dgl.

[0045] Bei einem dritten Verfahren kann die Fluor enthaltende Verbindung während des Kalzinierschritts zugegeben werden. Bei dieser Technik wird die Fluor enthaltende Verbindung in dem Gasstrom verdampft, der verwendet wird, um die Festoxydverbindung zu fluidisieren, so dass sie aus der Gasphase fluoriert wird. Zusätzlich zu einigen der zuvor beschriebenen Fluor enthaltenden Verbindungen, können organische Fluoride bei Temperaturen oberhalb ihres Zersetzungspunkts oder bei Temperaturen, die hoch genug sind, um eine Reaktion hervorzurufen, verwendet werden. Z. B. können Perfluorhexan, Perfluorbenzen, Trifluoressigsäure, Trifluoressigsäureanhydrid, Hexafluorazetyl, Azetonat und Mischungen davon verdampft und mit der Festoxydverbindung bei etwa 300 bis etwa 600 °C in Luft oder Stickstoff kontaktiert werden. Anorganische Fluor enthaltende Verbindungen können ebenfalls verwendet werden, so wie Hydrogenfluoride, oder selbst elementares Fluor.

[0046] Die Menge an Fluor auf der behandelten Festoxidverbindung beträgt etwa 2 bis etwa 50 Gewichtsprozent Fluor basierend auf dem Gewicht der behandelten Festoxydverbindung vor dem Kalzinieren oder der Menge, die zu einer zuvor kalzinierten Festoxydverbindung hinzu gegeben wird. Vorzugsweise beträgt sie etwa 3 bis etwa 25 Gewichtsprozent, und am meisten bevorzugt beträgt sie von 4 bis 20 Gewichtsprozent Fluor bezogen auf das Gewicht der behandelten Festoxydverbindung vor dem Kalzinieren oder die Menge, die zu einer zuvor kalzinierten Festoxydverbindung hinzu gegeben wird.

[0047] Jegliches Verfahren, das im Stand der Technik des Kontaktierens der Festoxydverbindung mit der Chlor oder Brom enthaltenden Verbindung bekannt ist, kann bei dieser Erfindung verwendet werden. Allgemein wird das Kontaktieren vor dem Kalzinieren oder während des Kalzinierens durchgeführt, vorzugsweise während des Kalzinierens. Jegliche geeignete Chlor oder Brom enthaltende Verbindung, die Chlor oder Brom oder beide auf der Festoxydverbindung ablagern kann, kann verwendet werden. Geeignete Chlor und Brom enthaltende Verbindungen umfassen flüchtige oder flüssige organische Chlorid- oder Bromidverbindungen und anorganische Chlorid- oder Bromidverbindungen. Organische Chlorid- oder Bromidverbindungen können

aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Dichlorethan, Hexachlorbenzen, Trichloressigsäure, Bromoform, Dibrommethan, Perbrompropan, Phosgen und Mischungen davon besteht. Anorganische Chlorid- oder Bromidverbindungen können aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus gasförmigem Hydrogenchlorid, Siliziumtetrachlorid, Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid, Aluminiumtrichlorid, Bortrichlorid, Thionylchlorid, Sulfonylchlorid, Hydrogenbromid, Bortribromid, Siliziumtetrabromid und Mischungen davon besteht.

[0048] Zusätzlich kann Chlor- und Bromgas verwendet werden. Optional kann auch eine Fluor enthaltende Verbindung einbezogen werden, wenn die Zirkon enthaltende Festoxydverbindung mit der Chlor oder Brom enthaltenden Verbindung kontaktiert wird, um in einigen Fällen eine höhere Aktivität zu erreichen.

[0049] Wenn eine anorganische Chlor oder Brom enthaltende Verbindung verwendet wird, so wie Titantetrachlorid, Aluminiumtrichlorid oder Bortrichlorid, kann es auch möglich sein, die Chlor oder Brom enthaltende Verbindung mit der Zirkon enthaltenden Festoxydverbindung nach dem Kalzinieren zu kontaktieren, entweder durch Dampfphasenablagerung oder selbst durch Verwenden eines wasserfreien Lösungsmittels.

[0050] Die Menge an Chlor oder Brom, die verwendet wird, reicht von etwa 0,01- bis etwa 10-fachen des Gewichts der behandelten Festoxydverbindung vor dem Kalzinieren oder der Menge, die zu einer zuvor kalzinieren Festoxydverbindung hinzu gegeben wird, vorzugsweise reicht sie von ungefähr dem 0,05- bis zu ungefähr dem 5-fachen, am meisten bevorzugt vom 0,05- bis 1-fachen des Gewichts der behandelten Festoxydverbindung vor dem Kalzinieren oder der Menge, die zu einer zuvor kalzinieren Festoxydverbindung zugegeben wird.

[0051] In einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung kann ein anderes zusätzliches Metall als Zirkon zu der behandelten Festoxydverbindung hinzu gegeben werden, um die Aktivität der metallorganischen Verbindung zu verbessern. Z. B. kann ein Metall, so wie Zink, Silber, Kupfer, Antimon, Gallium, Zink, Nickel, Wolfram und Mischungen davon, zugegeben werden. Dies ist insbesondere sinnvoll, wenn die Festoxydverbindung während des Kalzinierens zu chlorieren ist.

[0052] Die Katalysatorzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können durch Kontaktieren der metallorganischen Verbindung, der aluminiumorganischen Verbindung und der behandelten Festoxydverbindung miteinander hergestellt werden. Dieses Kontaktieren kann in einer Vielzahl von Wegen erfolgen, wie z. B. Mischen. Weiterhin kann jede dieser Verbindungen getrennt in einen Reaktor eingeleitet werden, oder verschiedene Kombinationen dieser Verbindungen können miteinander kontaktiert werden, bevor sie in dem Reaktor weiter kontaktiert werden, oder alle drei Verbindungen können miteinander kontaktiert werden, bevor sie in den Reaktor eingeführt werden.

[0053] Derzeit ist es ein Verfahren, zuerst die metallorganische Verbindung und die behandelte Festoxydverbindung für etwa 1 min bis etwa 24 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h, bei einer Temperatur von etwa 10 °C bis etwa 200 °C, vorzugsweise 15 °C bis 80 °C, miteinander zu kontaktieren, um eine erste Mischung auszubilden, und dann diese erste Mischung mit einer aluminiumorganischen Verbindung zu kontaktieren, um die Katalysatorzusammensetzung auszubilden.

[0054] Ein anderes Verfahren ist es, die metallorganische Verbindung, die aluminiumorganische Verbindung und die behandelte Festoxydverbindung vor der Injektion in einen Polymerisationsreaktor für ungefähr 1 min bis etwa 24 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h, bei einer Temperatur von etwa 10 °C bis etwa 200 °C, vorzugsweise 20 °C bis 80 °C, vorzukontaktieren.

[0055] Ein Gewichtsverhältnis der aluminiumorganischen Verbindung zu der behandelten Festoxydverbindung bei der Katalysatorzusammensetzung reicht von etwa 5:1 bis etwa 1:1000, vorzugsweise von etwa 3:1 bis etwa 1:100 und am meisten bevorzugt von 1:1 bis 1:50.

[0056] Ein Gewichtsverhältnis der behandelten Festoxydverbindung zu der metallorganischen Verbindung bei der Katalysatorzusammensetzung reicht von ungefähr 10.000:1 bis etwa 1:1, vorzugsweise von etwa 1000:1 bis etwa 10:1 und am meisten bevorzugt von 250:1 bis 20:1. Diese Verhältnisse basieren auf der Menge der miteinander kombinierten Komponenten, um die Katalysatorzusammensetzung zu ergeben.

[0057] Nach dem Kontaktieren weist die Katalysatorzusammensetzung eine nachkontaktierte metallorganische Verbindung, eine nachkontaktierte aluminiumorganische Verbindung und eine nachkontaktierte behandelte Festoxydverbindung auf. Vorzugsweise liegt die nachkontaktierte behandelte Festoxydverbindung in Be-

zug auf das Gewicht in der Mehrheit der Katalysatorzusammensetzung vor. Oftmals sind konkrete Komponenten eines Katalysators nicht bekannt, deshalb wird die Katalysatorzusammensetzung für diese Erfindung so beschrieben, dass sie nachkontaktierte Verbindungen aufweist.

[0058] Ein Gewichtverhältnis der nachkontaktierten aluminiumorganischen Verbindung zu der nachkontaktierten behandelten Festoxydverbindung in der Katalysatorzusammensetzung reicht von ungefähr 5:1 bis ungefähr 1:1000, vorzugsweise von etwa 3:1 bis etwa 1:100 und am meisten bevorzugt von 1:1 bis 1:50.

[0059] Ein Gewichtsverhältnis der nachkontaktierten behandelten Festoxydverbindung zu der nachkontaktierten aluminiumorganischen Verbindung bei der Katalysatorzusammensetzung reicht von etwa 10.000:1 bis etwa 1:1, vorzugsweise von etwa 1000:1 bis etwa 10:1 und am meisten bevorzugt von 250:1 bis 20:1. Diese Verhältnisse basieren auf der Menge der miteinander kombinierten Komponenten, um die Katalysatorzusammensetzung zu ergeben.

[0060] Die Katalysatorzusammensetzung dieser Erfindung hat eine Aktivität, die größer als 100 Gramm Polymer pro Gramm behandelte Festoxydverbindung pro Stunde, vorzugsweise größer als 500 und am meisten bevorzugt größer als 1000 ist. Diese Aktivität wird unter Suspensionspolymerisationsbedingungen gemessen, unter Verwendung von Isobutan als Verdünnungsmittel und bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C und einem Ethylendruck von 3,89 MPa (550 psig). Der Reaktor sollte im Wesentlichen keine Hinweise auf jegliche Wandverkrustung, Beschichtung oder andere Formen von Verunreinigungen aufweisen.

[0061] Einer der wichtigen Aspekte dieser Erfindung ist es, dass kein Aluminiumoxan verwendet wird, um die Katalysatorzusammensetzung auszubilden. Aluminiumoxan ist eine teure Verbindung, die die Polymerherstellungskosten stark erhöht. Dies bedeutet auch, dass kein Wasser benötigt wird, um zu helfen, solche Aluminiumoxane auszubilden. Dies ist nützlich, weil Wasser manchmal einen Polymerisationsprozess abtöten kann. Zusätzlich sollte bemerkt werden, dass keine Boratverbindungen verwendet werden müssen, um die Katalysatorzusammensetzung auszubilden. Zusammengefasst bedeutet dies, dass die Katalysatorzusammensetzung, die heterogen ist und die zum Polymerisieren von Monomeren oder Monomeren und einem oder mehreren Comonomeren verwendet werden kann, aufgrund der Abwesenheit von jeglichen Aluminiumoxanverbindungen oder Boratverbindungen leicht und kostengünstig hergestellt werden kann. Zusätzlich muss keine chromorganische Verbindung zugesetzt werden, noch muss irgendwelches $MgCl_2$ zugesetzt werden, um die Erfindung auszubilden. Obwohl fluororganische Boratverbindungen, chromorganische Verbindungen oder $MgCl_2$ bei den bevorzugten Ausführungsformen nicht zugesetzt werden müssen, können diese Verbindungen bei anderen Ausführungsformen dieser Erfindung verwendet werden.

[0062] In einer anderen Aspekt dieser Erfindung wird ein Prozess bereitgestellt, der das Kontaktieren mindestens eines Monomers und der Katalysatorzusammensetzung aufweist, um mindestens ein Polymer herzustellen. Der Begriff "Polymer" wie er in dieser Offenbarung verwendet wird, umfasst Homopolymere und Copolymere. Die Katalysatorzusammensetzung kann verwendet werden, um mindestens ein Monomer zu polymerisieren, um eine Homopolymer oder ein Copolymer herzustellen. Üblicherweise bestehen Homopolymere aus Monomerresten mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül, vorzugsweise 2 bis etwa 10 Kohlenstoffatome pro Molekül. Derzeit ist es bevorzugt, wenn mindestens ein Monomer aus der Gruppe ist, die besteht aus Ethylen, Propylen, 1-Buten, 3-Methyl-1-buten, 1-Penten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 3-Ethyl-1-hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Dezen und Mischungen davon.

[0063] Wenn ein Homopolymer erwünscht ist, ist es am meisten bevorzugt, Ethylen oder Propylen zu polymerisieren. Wenn ein Copolymer erwünscht ist, weist das Copolymer Monomerreste und einen oder mehrere Comonomerreste auf, die jeweils von etwa 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül aufweisen. Geeignete Comonomere umfassen, sind aber nicht beschränkt auf aliphatische 1-Olefine mit von 3 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül, so wie z. B. Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Octen und andere Olefine und konjugierte oder nicht konjugierte Diolefine, so wie 1,3-Butadien, Isopren, Piperylen, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1,4-Pentadien, 1,7-Hexadien und andere solche Diolefine und Mischungen davon. Wenn ein Copolymer erwünscht ist, ist es bevorzugt, Ethylen und mindestens ein Comonomer zu polymerisieren, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen und 1-Dezen. Die Menge an Comonomer, die in eine Reaktorzone eingeführt wird, um ein Copolymer herzustellen, reicht allgemein von etwa 0,01 bis etwa 10 Gewichtsprozent Comonomer basieren auf dem Gesamtgewicht des Monomers und des Comonomers, vorzugsweise von etwa 0,01 bis etwa 5 und am meisten bevorzugt von 0,1 bis 4. Alternativ kann eine Menge verwendet werden, die ausreichend ist, um die oben beschriebenen Konzentrationen bezogen auf das Gewicht bei dem hergestellten Copolymer zu ergeben.

[0064] Prozesse, die mindestens ein Monomer polymerisieren können, um ein Polymer herzustellen, sind im Stand der Technik bekannt, so wie z. B. Suspensionspolymerisation, Gasphasenpolymerisation und Lösungspolymerisation. Es ist bevorzugt, eine Suspensionspolymerisation in einer Schleifenreaktionszone durchzuführen. Geeignete Verdünnungsmittel, die bei einer Suspensionspolymerisation verwendet werden, sind im Stand der Technik wohl bekannt und umfassen Kohlenwasserstoffe, die unter Reaktionsbedingungen flüssig sind. Der Begriff "Verdünnungsmittel", so wie er in dieser Offenbarung verwendet wird, bedeutet nicht notwendigerweise ein inertes Material; es ist möglich, dass ein Verdünnungsmittel zu der Polymerisation beitragen kann. Geeignete Kohlenwasserstoffe umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Zylohexan, Isobutan, n-Butan, Propan, n-Peptan, Isopentan, Neopentan und n-Hexan. Weiterhin ist es am meisten bevorzugt, Isobutan als das Verdünnungsmittel bei einer Suspensionspolymerisation zu verwenden. Beispiel solcher Technologie können in den US-Patenten 4,424,341; 4,501,885; 4,6134,484; 4,737,280 und 5,597,892 gefunden werden.

[0065] Die Katalysatorzusammensetzungen, die bei diesem Prozess verwendet werden, erzeugen ohne wesentliche Verschmutzung des Reaktors Polymerartikel guter Qualität. Wenn die Katalysatorzusammensetzung in einer Schleifenreaktionszone unter Suspensionspolymerisationsbedingungen zu verwenden ist, ist es für die beste Steuerung bevorzugt, wenn die Partikelgröße der Festoxydverbindung während der Polymerisation in dem Bereich von etwa 10 bis etwa 1.000 μm , vorzugsweise von etwa 25 bis etwa 500 μm und am meisten bevorzugt von 50 bis 200 μm liegt.

[0066] In einer konkreteren Ausführungsform dieser Erfindung wird der Prozess zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung dahingehend weiter definiert, dass er die Schritte aufweist (optional "im Wesentlichen aus den Schritten besteht" oder "aus den Schritten besteht"):

- (1) Kontaktieren von Aluminiumoxyd mit einer Lösung, die Zirkontetraalkoxyd ($\text{Zr}(\text{OR})_4$), wobei R ein aliphatisches Radikal, das von 1 bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält, ist, enthält, um ein Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd herzustellen, das von 1 bis zu 10 Gewichtsprozent Zirkon bezogen auf das Gewicht des Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds vor dem Kalzinieren aufweist;
- (2) Kalzinieren des Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 350 bis 600 $^{\circ}\text{C}$ für 3 bis 20 h, um eine kalzinierte Zusammensetzung herzustellen;
- (3) Kontaktieren der kalzinierten Zusammensetzung mit Kohlenstofftetrachlorid in der Menge, die gleich dem 0,05- bis 1-fachen des Gewichts des Aluminiumoxyds vor dem Kalzinieren ist, für 10 min bis 30 min, um ein chloriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd herzustellen;
- (4) Kombinieren des chlorierten, Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds und von Bis(n-Butylzyklopentadienyl)Zirkondichlorid bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 15 $^{\circ}\text{C}$ bis 80 $^{\circ}\text{C}$ für 1 min bis zu 1 h, um eine Mischung herzustellen; und
- (5) Kombinieren der Mischung und von Triethylaluminium, um die Katalysatorzusammensetzung herzustellen.

[0067] Wasserstoff kann bei dieser Erfindung in einem Polymerisierungsprozess verwendet werden, um das Molekulargewicht des Polymers zu steuern.

[0068] Ein Merkmal dieser Erfindung ist, dass die Zirkon enthaltende Festoxydverbindung selbst ein Polymerisationskatalysator ist, der eine hochmolekulargewichtige Komponente oberhalb der üblicherweise symmetrischen Molekulargewichtsverteilung der metallorganischen Verbindung bereitstellt. Diese Komponente bzw. die verzerrte Molekulargewichtsverteilung vermittelt dem Polymer eine höhere Schmelzstärke und Scherantwort, als sie allein durch eine metallorganische Verbindung erhalten werden könnte. Abhängig von den relativen Verteilungen der Zirkon enthaltenden Festoxydverbindung und der metallorganischen Verbindung kann eine bimodale Polymerverteilung erhalten werden.

[0069] Nachdem die Polymere hergestellt sind, können sie in verschiedene Artikel geformt werden, wie z. B. Haushaltsbehälter und -utensilien, Folienprodukte, Trommeln, Brennstofftanks, Rohre, Geomembranen und -auskleidungen. Verschiedene Prozesse können diese Artikel formen. Üblicherweise werden Additive und Modifizierer zu dem Polymer zugesetzt, um gewünschte Effekte bereitzustellen. Es wird davon ausgegangen, dass durch Verwenden der hier beschriebenen Erfindung Artikel zu niedrigeren Kosten hergestellt werden können, während die meisten, wenn nicht alle der einzigartigen Eigenschaften von Polymeren, die mit Metallocenkatalysatoren hergestellt werden, beibehalten werden.

BEISPIELE

Testverfahren

[0070] Ein "Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument" wurde verwendet, um die Oberflächenfläche und das Porenvolumen zu bestimmen. Dieses Instrument wurde von der Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y. erworben.

[0071] Der Schmelzindex (Melt Index = MI) (g/10 min) wurde unter Anwendung von ASTM D1238-95 bei 190 °C mit einem 2,160 g Gewicht bestimmt.

[0072] Der Hochlastschmelzindex (High Load Melt Index = HLMI) (g/10 min) wurde unter Anwendung von ASTM D1283, Condition E, bei 190 °C mit einem 21,600 g Gewicht bestimmt.

Festoxydverbindungen

[0073] Siliziumoxyd wurde von W. R. Grace, Grade 952, mit einem Porenvolumen von etwa 1,6 cm³/g und einer Oberflächenfläche von ungefähr 300 m²/g erhalten.

[0074] Kommerzielles Aluminiumoxyd, das als Ketjen Grade B Aluminiumoxyd verkauft wird, wurde von Akzo Nobel Chemical mit einem Porenvolumen von etwa 1,78 cm³/g und einer Oberflächenfläche von etwa 350 m²/g erhalten.

Kalzinieren

[0075] Um die Festoxydverbindungen zu kalzinieren, wurden etwa 10 g in ein 4,45 cm (1,75") Quarzrohr gegeben, das am Grund mit einer gesinterten Quarzscheibe ausgestattet war. Während die Festoxydverbindung auf der Scheibe abgestützt war, wurde trockene Luft mit einer linearen Rate von ungefähr 0,045 bis 0,051 m³/h (1,6 bis etwa 1,8 Standardkubikfuß pro Stunde) durch die Scheibe hindurch geblasen. Ein elektrischer Ofen um das Quarzrohr herum wurde dann angeschaltet, und die Temperatur wurde mit einer Rate von 400 °C/h auf die angegebene Temperatur, so wie 600 °C, erhöht. Bei der Temperatur wurde es der Festoxydverbindung erlaubt, für 3 h in der trockenen Luft zu fluidisieren. Danach wurde die Festoxydverbindung eingesammelt und unter trockenem Stickstoff gelagert, wo sie vor der Atmosphäre geschützt war, bis sie zum Testen anstand. Sie wurde niemals in irgendeiner Weise gegenüber der Atmosphäre ausgesetzt.

Polymerisationsläufe

[0076] Die Polymerisationsläufe wurden in einem 2,2 l-Stahlreaktor durchgeführt, der mit einem Marinerührer ausgestattet war, der mit 400 Umdrehungen pro Minute (U/min) lief. Der Reaktor war von einem Stahlmantel umgeben, der kochendes Methanol enthielt, mit einem Anschluss an einen Stahlkondensierer. Der Siedepunkt des Methanols wurde durch Variieren des Stickstoffdrucks, der auf den Kondensierer und den Mantel aufgebracht wurde, gesteuert, was mit Hilfe von elektronischen Steuerinstrumenten eine präzise Temperatursteuerung innerhalb +/- 0,5 °C erlaubte.

[0077] Eine kleine Menge (normalerweise 0,1 bis 1,0 g) an halogenisierter Festoxydverbindung oder erfindungsgemäßer behandelter Festoxydverbindung wurde zuerst unter Stickstoff in den trockenen Reaktor geladen. Als nächstes wurden 2,0 ml einer Toluollösung, die 0,5 Gewichtsprozent Bis(n-Butylzyklopentadienyl)Zirkondichlorid enthielt, zugegeben, gefolgt von 0,6 l Isobutanflüssigkeit. Dann wurde 1,0 ml einer 1,0 molaren Lösung von Triethylaluminium (TEA) zugegeben, gefolgt von weiteren 0,6 l Isobutanflüssigkeit. Dann wurde der Reaktor auf die spezifizierte Temperatur, typischerweise 90 °C, erhitzt, und letztlich wurde das Ethylen in den Reaktor gegeben, um einen festen Druck von 3,89 MPa (550 psig) einzuhalten, soweit nichts anderes angegeben ist. Der Reaktionsmischung wurde für bis zu eine Stunde gerührt. In dem Maß, wie Ethylen verbraucht wurde, wurde mehr Ethylen eingeleitet, um den Druck aufrecht zu erhalten. Die Aktivität wurde notiert durch Aufzeichnen des Flusses an Ethylen in den Reaktor, um den festgelegten Druck beizubehalten. Nach abgelaufener Zeit wurde der Ethylenfluss gestoppt, und der Reaktor wurde langsam entspannt und geöffnet, um ein körniges Polymer zu entnehmen. In allen Fällen war der Reaktor sauber ohne Hinweise auf jegliche Wandverkrustung, -beschichtung oder andere Formen von Verunreinigungen. Das Polymer wurde dann entfernt und gewogen. Die Aktivität wurde als Gramm Polymer produziert pro geladenes Gramm halogenierter Festoxydverbindung oder behandelter Festoxydverbindung pro Stunde (g/g/h) spezifiziert.

Beschreibung der Resultate

[0078] Konkrete Beispiele dieser Erfindung sind unten beschrieben. Die Resultate dieser Polymerisations-tests sind in Tabelle 1 aufgelistet.

BEISPIEL 1

1-A (Kontrolle – chloriertes Aluminiumoxyd)

[0079] Ketjen Grade B Aluminiumoxyd wurde in trockener Luft bei 600 °C für drei Stunden kalziniert. Eine Probe dieses Materials, die 9,3 g wog, wurde unter trockenem Stickstoff auf 600 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für weitere drei Stunden gehalten. Dann wurden 2,3 ml Kohlenstofftetrachlorid in den Stickstoffstrom vor dem Aluminiumoxyd injiziert, wo sie verdampft und durch das Aluminiumoxydbett hindurch getragen wurden, um ein chloriertes Aluminiumoxyd herzustellen. Nachdem das gesamte Kohlenstofftetrachlorid verdampft war, wurde das chlorierte Aluminiumoxyd unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt, dann in einem luftdichten Glasbehälter gelagert, bis es für einen Polymerisationstest verwendet wurde. Wenn es mit einer metallorganischen Verbindung und TEA in den Reaktor geladen wurde, wurde herausgefunden, dass es eine Aktivität von 1066 Gramm Polymer pro Gramm chloriertes, Aluminiumoxyd pro Stunde ergab. Das Polymer hatte einen MI von 0,17 g/10 min, einen HLMI von 1,8 g/10 min und ein HLMI/MI-Verhältnis von 16,5, was die schmale Molekulargewichtsverteilung widerspiegelt, die typisch für Metallocen-produzierte Polymere ist.

1-B (Kontrolle – chloriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd)

[0080] Ketjen Grade B Aluminiumoxyd wurde bei 600 °C in trockener Luft für drei Stunden kalziniert. Eine Probe dieses Materials, die 19,7 g wog, wurde mit einer Lösung imprägniert, die 9,0 ml 60 % Zirkontetrabutoxyd in Butanol (1,049 d/ml) und 31 ml trockenes Heptan enthielt, um ein Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd herzustellen. Das überschüssige Lösungsmittel wurde unter einem Strom von trockenem Stickstoff bei etwa 80 °C verdampft. Das Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd wurde dann bei 500 °C unter Stickstoff kalziniert, und während dieses Prozesses wurden 3,0 ml Kohlenstofftetrachlorid in den Gasstrom injiziert, um ein chloriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd herzustellen. Nachdem im Wesentlichen das gesamte Kohlenstofftetrachlorid verdampft war und nach oben durch das Zirkon enthaltende Aluminiumoxydbett bei 500 °C hindurch getreten war, wurde das chlorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd unter Stickstoff gelagert.

[0081] Das chlorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd wurde dann auf Polymerisationsaktivität zusammen mit Triethylaluminium aber in der Abwesenheit einer metallorganischen Verbindung getestet. Es ergab 862 Gramm Polymer pro Gramm chloriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd pro Stunde, was die inhärente Aktivität der behandelten Festoxydverbindung selbst demonstrierte. Das Polymer hatte einen MI von null und einen HLMI von null, was auf das extrem hohe Molekulargewicht hinweist, das von solchen Zirkonkatalysatoren erhalten wird.

1-C (Erfindungsgemäß – chloriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd)

[0082] Dasselbe chlorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd von Beispiel 1-B wurde erneut, wie bei der zuvor beschriebenen Prozedur angegeben ist, auf Polymerisationsaktivität getestet, aber in der Anwesenheit einer metallorganischen Verbindung. Es erzeugte 1484 Gramm Polymer pro Gramm chloriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd pro Stunde, was auf den zusätzlichen Beitrag der metallorganischen Verbindung hinweist. So entwickelte das chlorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd eine Aktivität, die mit derjenigen der chlorierten Aluminiumoxydkontrolle in Beispiel 1A vergleichbar war, das Polymer war jedoch ganz anders. Das Polymer hatte einen MI von null und einen HLMI von null, was auf den hochmolekulargewichtigen Beitrag des Zirkons hinweist.

BEISPIEL 2

2-A (Kontrolle – chloriertes Siliziumoxyd)

[0083] Davison Grade 952 Siliziumoxyd wurde in trockener Luft bei 600 °C für drei Stunden kalziniert. Eine Probe dieses Materials, die etwa 10 g wog, wurde auf 600 °C unter trockenem Stickstoff erhitzt, dann wurden 2,3 ml Kohlenstofftetrachlorid in den Stickstoffstrom unterhalb des Siliziumoxyds (wie in Beispiel 1) injiziert, wo sie verdampfen und nach oben durch das Siliziumoxydbett hindurch getragen wurden, um das Siliziumoxyd herzustellen. Nachdem das gesamte Kohlenstofftetrachlorid verdampft worden war, wurde das chlorierte Siliziumoxyd

xyd unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt, dann in einem luftdichten Glasbehälter gelagert, bis es für einen Polymerisationstest verwendet wurde. Wenn es in den Reaktor zusammen mit einer metallorganischen Verbindung und TEA geladen wurde, wurde herausgefunden, dass es kein Polymer erzeugte.

2-B (Erfindungsgemäß – chloriertes, Zirkon enthaltendes Siliziumoxyd)

[0084] Eine Probe von Davison Grade 952 Siliziumoxyd, die 50 g wog, wurde mit 75 ml einer Lösung aus 80 % Zirkonbutoxyd in Butanol imprägniert, um ein Zirkon enthaltendes Siliziumoxyd herzustellen. Dann wurden weitere 50 ml einer Lösung von 25 ml Wasser und 25 ml Propanol zugegeben, um das Zirkonbutoxyd zu hydrolysieren. Die Mischung wurde für 16 h unter Vakuum bei 120 °C getrocknet. Eine Probe des Zirkon enthaltenden Siliziumoxyds, die 15,90 g wog, wurde für 2 h auf 600 °C in trockenem Stickstoff erhitzt. Dann wurden 1,0 ml Kohlenstofftetrachlorid in den Stickstoffstrom injiziert, um das Zirkon enthaltende Siliziumoxyd zu chlorieren, um chloriertes, Zirkon enthaltendes Siliziumoxyd herzustellen. Nachdem im Wesentlichen das gesamte Kohlenstofftetrachlorid verdampft war, wurde das chlorierte, Zirkon enthaltende Siliziumoxyd unter trockenem Stickstoff gelagert.

[0085] Das chlorierte, Zirkon enthaltende Siliziumoxyd wurde dann auf Polymerisationsaktivität zusammen mit Triethylaluminium und einer metallorganischen Verbindung wie zuvor beschrieben wurde getestet. Es ergab 123 Gramm Polymer pro Gramm chloriertes, Zirkon enthaltendes Siliziumoxyd pro Stunde. Während diese Zahl niedrig ist, ist es eine beachtliche Verbesserung gegenüber dem chlorierten Siliziumoxydkontrolllauf in Beispiel 2A, der überhaupt kein Polymer ergab. Dies weist auf die Fähigkeit des chlorierten, Zirkon enthaltenden Siliziumoxyds hin, die metallorganische Verbindung zu aktivieren. Erneut wies das Polymer einen MI von null und einen HLMI von null auf, was den Beitrag des Zirkons anzeigt.

2-C (Erfindungsgemäß – chloriertes, Zirkon enthaltendes Siliziumoxyd)

[0086] Das chlorierte, Zirkon enthaltende Siliziumoxyd von Beispiel 2-B wurde erneut auf Polymerisationsaktivität zusammen mit einer metallorganischen Verbindung und Triethylaluminium getestet, außer dass 0,14 MPa (20 psig) Wasserstoff ebenfalls in den Reaktor zugegeben wurden, um das Molekulargewicht des hergestellten Polymers zu reduzieren. Der Lauf ergab eine vergleichbare Aktivität, aber das Molekulargewicht stieg nicht genug an, um eine große Änderung zu verursachen. Der MI blieb null, und der HLMI stieg nur auf 0,02 an. Erneut demonstriert dies den Beitrag des Zirkons.

2-D (Erfindungsgemäß – chloriertes, Zirkon enthaltendes Siliziumoxyd)

[0087] Das chlorierte, Zirkon enthaltende Siliziumoxyd von Beispiel 2-B wurde erneut auf Polymerisationsaktivität zusammen mit einer metallorganischen Verbindung und Triethylaluminium getestet, außer dass 0,35 MPa (50 psig) Wasserstoff in den Reaktor zugegeben wurden, um das Molekulargewicht des hergestellten Polymers weiter zu reduzieren. Der Lauf produzierte erneut eine vergleichbare Aktivität, und das Molekulargewicht fiel genug ab, um einen MI von 0,14 und einen HLMI von 8,94 zu ergeben. Dies ergibt eine breite Molekulargewichtsverteilung, wie sie durch das HLMI/MI-Verhältnis von 64,8 angezeigt wird, die viel breiter ist als bei der metallorganischen Verbindungskontrolle in Beispiel 1-A. Die breite Molekulargewichtsverteilung ist ein Resultat der Beiträge der metallorganischen Verbindung und des chlorierten, Zirkon enthaltenden Siliziumoxyds.

2-E (Erfindungsgemäß – chloriertes, Zirkon enthaltendes Siliziumoxyd)

[0088] Das chlorierte, Zirkon enthaltende Siliziumoxyd von Beispiel 1-B wurde erneut auf Polymerisationsaktivität zusammen mit einer metallorganischen Verbindung und Triethylaluminium getestet, erneut wie in Beispiel 2-D unter Zugabe von 0,35 MPa (50 psig) Wasserstoff. Dieser Lauf ergab erneut eine vergleichbare Aktivität, und das Molekulargewicht fiel genug ab, um einen MI von 0,18 und einen HLMI von 10,9 zu ergeben. Dieser ergibt eine breite Molekulargewichtsverteilung, wie sie durch das HLMI/MI-Verhältnis von 59,6 angezeigt wird, die viel breiter als bei der Kontrolle der metallorganischen Verbindung in Beispiel 1-A ist. Erneut ist die breite Molekulargewichtsverteilung ein Resultat der Beiträge der metallorganischen Verbindung und des chlorierten, Zirkon enthaltenden Siliziumoxyds.

BEISPIEL 3

3-A (Kontrolle – fluoriertes Aluminiumoxyd)

[0089] Ketjen Grade B Aluminiumoxyd wurde in trockener Luft bei 600 °C für drei Stunden kalziniert. Eine Probe des Aluminiumoxyds, die 12,8 g wog, wurde mit 25 ml einer wässrigen Lösung imprägniert, die 1,25 g eines aufgelösten Ammoniumdifluorids enthielt, und in einem Vakuumofen über Nacht bei 120 °C getrocknet, um ein fluoriertes Aluminiumoxyd herzustellen. Es wurde dann auf 600 °C unter trockenem Stickstoff erhitzt und bei dieser Temperatur für drei Stunden gehalten. Das fluorierte Aluminiumoxyd wurde dann auf Raumtemperatur unter Stickstoff abgekühlt und in einem luftdichten Glasbehälter gelagert, bis es für einen Polymerisationstest verwendet wurde. Wenn es mit einer metallorganischen Verbindung und TEA in den Reaktor geladen wurde, wurde herausgefunden, dass es eine Aktivität von 1250 Gramm Polymer pro Gramm fluoriertes Aluminiumoxid pro Stunde ergab. Das Polymer wies einen MI von 0,21, einen HLMI von 3,48 und ein HLMI/MI-Verhältnis von 16,6 auf, was die schmale Molekulargewichtsverteilung widerspiegelt, die typisch für Metallocen-produzierte Polymere ist.

3-B (Kontrolle – fluoriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd)

[0090] Ketjen 52 Grade B Aluminiumoxyd wurde in trockener Luft bei 600 °C für drei Stunden kalziniert. Eine Probe des Aluminiumoxyds, die 19,7 g wog, wurde mit einer Lösung imprägniert, die 9,0 ml 80 Zirkontetrahydroxyd in Butanol (1,04 g/ml) und 31 ml trockenes Heptan enthielt, um ein Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd herzustellen. Das überschüssige Lösungsmittel wurde unter einem trockenen Stickstoffstrom von etwa 80 °C verdampft. Eine Probe des Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds, die 16,80 g wog, wurde dann bei 60 °C unter Stickstoff kalziniert, und während dieses Prozesses wurden 3,0 ml Perfluorhexan in den Gasstrom injiziert, um ein fluoriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd herzustellen. Nachdem im Wesentlichen das gesamte Perfluorhexan verdampft und durch das Zirkon enthaltende Aluminiumoxydbett bei 600 °C hindurch getreten war, wurde der Gasstrom für 40 min auf trockene Luft umgeschaltet. Letztlich wurde das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd unter Stickstoff gelagert.

[0091] Das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd wurde dann auf Polymerisationsaktivität zusammen mit TEA aber in Abwesenheit einer metallorganischen Verbindung getestet. Es erzeugte 15 Gramm Polymer pro Gramm fluoriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd pro Stunde, was darauf hinweist, dass die Aktivität des fluorierten, Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds viel kleiner ist als die Aktivität des chlorierten, Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds in Beispiel 1-B. Das erhaltene Polymer wies einen MI von Null und einen HLMI von null auf, was darauf hinweist, dass das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd ebenfalls extrem hochmolekulargewichtiges Polymer erzeugt.

3-C (Erfindungsgemäß – fluoriertes Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd)

[0092] Das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd von Beispiel 3-B wurde erneut wie bei der Polymerisationsprozedur beschrieben auf Polymerisationsaktivität getestet, aber diesmal in der Anwesenheit einer metallorganischen Verbindung. Diesmal erzeugte das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd eine viel höhere Aktivität von 1382 Gramm Polymer pro Gramm fluoriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd, was die Fähigkeit des fluorierten, Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds anzeigt, auch die metallorganische Verbindung zu aktivieren. Das Polymer wies einen MI von null und ein HLMI von 1,74 auf, was in der Mitte zwischen der metallorganischen Verbindung in Beispiel 3-A und dem fluorierten, Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyd in Beispiel 3-B liegt. So wurde eine breitere Molekulargewichtsverteilung erhalten.

BEISPIEL 4

4-A (Erfindungsgemäß – fluoriertes Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd)

[0093] Ketjen Grade B Aluminiumoxyd (100 bis 200 Mesh, unkalziniert) wurde mit 40 ml einer Lösung imprägniert, die aus 20 ml Isopropylalkohol und 24 ml einer 80-gewichtsprozentigen Zirkontetrahydroxydlösung in Butanol (1,049 g/ml) hergestellt wurde, um ein Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd herzustellen. Das Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd wurde unter Vakuum bei 120 °C über Nacht getrocknet. 11.17 g des Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds wurden bei 600 °C in trockener Luft für drei Stunden kalziniert. Dann wurden 5,0 ml Perfluorhexan in den Luftstrom injiziert, um das Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd zu fluorieren, um ein fluoriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd herzustellen. Nachdem das gesamte Perfluorhexan verdampft und durch das Zirkon enthaltende Aluminiumoxydbett hindurch getreten war, wurde das fluorierte, Zirkon enthal-

tende Aluminiumoxyd abgekühlt und unter trockenem Stickstoff gelagert.

[0094] Das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd wurde dann zusammen mit einer metallorganischen Verbindung und Triethylaluminium auf Polymerisationsaktivität getestet. Es ergab eine Aktivität von 924 Gramm Polymer pro Gramm fluoriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd pro Stunde. Das Polymer wies einen MI von 0,03 und einen HLMI von 2,26 auf, was ein HLMI/MI-Verhältnis von 83,6 bereitstellt, was erheblich höher als bei der Kontrolle der reinen metallorganischen Verbindung im Beispiel 3-A ist. Das höhere Scherverhältnis weist auf eine breitete Molekulargewichtsverteilung hin, die durch den zusätzlichen Beitrag des fluorierten, Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds verursacht ist. Das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd führt eine kleine, aber extrem hochmolekulargewichtige Polymerkomponente ein, die für etwa 4 % der gesamten Polymermolekulargewichtsverteilung in diesem Beispiel verantwortlich ist.

4-B (Erfindungsgemäß – fluoriertes Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd)

[0095] Um das Molekulargewicht des erhaltenen Polymers weiter abzusenken, wurde das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd von Beispiel 4-A erneut auf die Polymerisationsaktivität zusammen mit einer metallorganischen Verbindung und Triethylaluminium getestet, außer dass der Ethylendruck von den üblichen 3,89 MPa auf 3,10 MPa (von 550 psig auf 450 psig) abgesenkt wurde und 25 ml 1-Hexen ebenfalls zugegeben wurden, um ein Ethylen-Hexen-Copolymer auszubilden. Unter diesen Bedingungen produzierte das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd 528 Gramm Polymer pro Gramm fluoriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxyd pro Stunde. Die Aktivität ist, wenn mit dem Beispiel 4-A verglichen wird, aufgrund der niedrigeren verwendeten Ethylenkonzentration niedriger. Von dem Polymer wurde herausgefunden, dass es einen MI von 0,30 und einen HLMI von 6,38 aufweist, was ein HLMI/MI-Verhältnis von 21,1 ergibt. Erneut weist das höhere Scherverhältnis auf eine breitere Molekulargewichtsverteilung aufgrund des zusätzlichen Beitrags des fluorierten, Zirkon enthaltenden Aluminiumoxyds hin, als sie von der metallorganischen Verbindung in Beispiel 3-A erhalten wird. Das fluorierte, Zirkon enthaltende Aluminiumoxyd führt eine kleine aber extrem hochmolekulargewichtige Komponente ein, die für etwa 7 % der Gesamtpolymermolekulargewichtsverteilung in diesem Beispiel verantwortlich ist.

Tabelle 1

Beispiel	Testverbindung	Metallorganische Verbindung	Testverbindung (g)	Polymerausrüstung (g)	Laufzeit (min)	Aktivität* g/g/h	Kommentare	MI (g/10 min)	HLM (g/10min)	HLM/MI
1A Kontrolle	Cl-Aluminiumoxyd	Ja	1.1281	100.2	5.0	1066		0.17	2.8	16.5
1B Kontrolle	Cl-Zr/Aluminiumoxyd	Keine	0.4585	247.0	37.5	862		0.00	0.00	
1C Erfindungsgemäß	Cl-Zr/Aluminiumoxyd	Ja	0.0874	110.0	50.90	1484		0.00	0.00	
2A Kontrolle	Cl-Siliziumoxyd	Ja	0.4414	0	60.0	0				
2B Erfindungsgemäß	Cl-Zr/Siliziumoxyd	Ja	0.3608	31.3	42.2	123		0.00	0.00	
2C Erfindungsgemäß	Cl-Zr/Siliziumoxyd	Ja	0.2826	30.6	60.9	107	20 psig ¹ H ₂	0.00	0.02	
2D Erfindungsgemäß	Cl-Zr/Siliziumoxyd	Ja	0.4136	43.5	62.0	102	50 psig ¹ H ₂	0.14	8.94	64.8
2E Erfindungsgemäß	Cl-Zr/Siliziumoxyd	Ja	0.4503	43.2	60.0	96	50 psig ¹ H ₂	0.18	10.90	59.6
3A Kontrolle	F-Aluminiumoxyd	Ja	0.2253	281.6	60.0	1250		0.21	3.48	16.6
3B Kontrolle	F-Zr/Aluminiumoxyd	Keine	0.1522	3.0	33.4	35		0.00	0.00	
3C Erfindungsgemäß	F-Zr/Aluminiumoxyd	Ja	0.0832	120.0	62.6	1382		0.00	1.74	
4A Erfindungsgemäß	F-Zr/Aluminiumoxyd	Ja	0.5510	331.0	39.0	924		0.03	2.26	83.6
4B Erfindungsgemäß	F-Zr/Aluminiumoxyd	Ja	0.0960	50.5	60.3	523	450 psig ¹ Ethylen 25 mis Hexen	0.30	6.38	21.1

*Aktivität = Gramm Polymer pro Gramm Testverbindung pro Stunde.

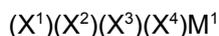
¹ 1psig = 6.89x10³Pa

[0096] Während diese Erfindung detailliert zum Zwecke ihrer Illustration beschrieben wurde, ist sie nicht vor-

gesehen, hierdurch in irgendeiner Weise beschränkt zu sein, vielmehr ist sie vorgesehen, alle ihre Ausführungsformen innerhalb des Umfangs der beigefügten Patentansprüche abzudecken.

Patentansprüche

1. Prozess zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung, wobei der Prozess das Kontaktieren einer metallorganischen Verbindung, einer aluminiumorganischen Verbindung und einer behandelten Festoxidverbindung aufweist, um die Katalysatorzusammensetzung herzustellen, wobei die metallorganische Verbindung die folgende Grundformel aufweist:



wobei M^1 Titan, Zirkon oder Hafnium ist;

wobei (X^1) unabhängig ein Zyklopentadienyl, ein Indenyl, ein Fluorenyl, ein substituiertes Zyklopentadienyl, ein substituiertes Indenyl oder ein substituiertes Fluorenyl ist;

wobei jeder Substituent an dem substituierten Zyklopentadienyl, dem substituierten Indenyl oder dem substituierten Fluorenyl von (X^1) eine aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine Kombination von aliphatischen und zyklischen Gruppen, eine Silylgruppe, eine Alkylhalogenidgruppe, ein Halogenid, eine metallorganische Gruppe, eine Phosphorgruppe, eine Stickstoffgruppe, eine Borgruppe oder eine Germaniumgruppe ist; wobei mindestens ein Substituent an (X^1) eine Brückengruppe sein kann, die (X^1) und (X^2) miteinander verbindet;

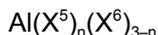
wobei (X^3) und (X^4) unabhängig voneinander ein Halogenid, eine aliphatische Gruppe, eine substituierte aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine substituierte zyklische Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Kombination einer substituierten aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Kombination einer substituierten aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Amidogruppe, eine substituierte Amidogruppe, eine Phosphidogruppe, eine substituierte Phosphidogruppe, eine Alkyloxidgruppe, eine substituierte Alkyloxidgruppe, eine Aryloxidgruppe, eine substituierte Aryloxidgruppe, eine metallorganische Gruppe oder eine substituierte metallorganische Gruppe sind;

wobei (X^2) ein Zyklopentadienyl, ein Indenyl, ein Fluorenyl, ein substituiertes Zyklopentadienyl, ein substituiertes Indenyl, ein substituiertes Fluorenyl, ein Halogenid, eine aliphatische Gruppe, eine substituierte aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine substituierte zyklische Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Kombination von substituierten aliphatischen Gruppen und zyklischen Gruppen, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Kombination einer substituierten aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Amidogruppe, eine substituierten Amidogruppe, eine Phosphidogruppe, eine substituierte Phosphidogruppe, eine Alkoxydgruppe, eine substituierte Alkyloxidgruppe, eine Aryloxidgruppe, eine substituierte Aryloxidgruppe, eine metallorganische Gruppe oder eine substituierte metallorganische Gruppe ist;

wobei jeder Substituent an (X^2) eine aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Silylgruppe, eine Alkylhalogenidgruppe, ein Halogenid, eine metallorganische Gruppe, eine Phosphorgruppe, eine Stickstoffgruppe, eine Borgruppe oder eine Germaniumgruppe ist;

wobei mindestens ein Substituent an (X^2) eine Brückengruppe sein kann, die (X^1) und (X^2) miteinander verbindet;

wobei die aluminiumorganische Verbindung die folgende Grundformel aufweist:



wobei (X^5) ein Hydrokarbyl mit von 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen ist;

wobei (X^6) ein Halogenid, ein Hydrid oder ein Alkoxid ist; und

wobei "n" eine Zahl von 1 bis 3 (einschließlich) ist;

wobei die behandelte Festoxidverbindung mindestens ein Halogen, Zirkon und eine Festoxidverbindung aufweist;

wobei das Halogen mindestens eines von Chlor, Brom und Fluor ist;

wobei die Festoxidverbindung Aluminiumoxid, ein Aluminiumphosphat, ein Aluminiumsilikat oder eine Mischung von irgendwelchen zwei oder mehr der genannten Festoxidverbindungen ist;

wobei der Prozess in der Abwesenheit von Aluminiumoxanen abläuft.

2. Prozess nach Anspruch 1, wobei die behandelte Festoxidverbindung in Kontakt mit mindestens einem zusätzlichen Metall steht.

3. Prozess nach Anspruch 2, wobei das mindestens eine zusätzliche Metall Zink, Silber, Kupfer, Antimon, Gallium, Zinn, Nickel, Wolfram oder eine Mischung von irgendwelchen zwei oder mehr der genannten Metalle ist.

4. Prozess nach Anspruch 1, wobei die Katalystorzusammensetzung, die so hergestellt wurde, eine Aktivität größer als 500 unter Suspensionspolymerisationsbedingungen unter Verwendung von Isobutan als Verdünnungsmittel bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C und einem Ethylenruck von 3,89 MPa (550 psig) aufweist.

5. Prozess nach Anspruch 4, wobei die Katalysatorzusammensetzung eine Aktivität größer als 1000 unter Suspensionspolymerisationsbedingungen unter Verwendung von Isobutan als Verdünnungsmittel bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C und einem Ethylenruck von 3,89 MPa (550 psig) aufweist.

6. Prozess nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis der aluminiumorganischen Verbindung zu der behandelten Festoxidverbindung in einem Bereich von etwa 3:1 bis etwa 1:100 liegt.

7. Prozess nach Anspruch 6, wobei das Gewichtsverhältnis der aluminiumorganischen Verbindung zu der behandelten Festoxidverbindung in der Katalysatorzusammensetzung in einem Bereich von 1:1 bis 1:50 liegt.

8. Prozess nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis der behandelten Festoxidverbindung zu der metallorganischen Verbindung in der Katalysatorzusammensetzung in einem Bereich von 1000:1 bis etwa 10:1 liegt.

9. Prozess nach Anspruch 8, wobei das Gewichtsverhältnis der behandelten Festoxidverbindung zu der metallorganischen Verbindung in der Katalysatorzusammensetzung in dem Bereich von 250:1 bis 20:1 liegt.

10. Prozess nach Anspruch 1, wobei die behandelte Festoxidverbindung Aluminiumoxid, 1 bis 10 Gewichtsprozent Zirkon pro Gramm der behandelten Festoxidverbindung vor dem Kalzinieren und von 4 bis 20 Gewichtsprozent Fluor basierend auf dem Gewicht der behandelten Festoxidverbindung vor dem Kalzinieren aufweist und bei einer Temperatur von 350 bis 600 °C für 3 bis 20 Stunden kalziniert wird.

11. Prozess nach Anspruch 1, der die Schritte aufweist:

(1) Kontaktieren von Aluminiumoxid mit einer Lösung, die ein Zirkontetraalkoxid ($Zr(OR)_4$) enthält, wobei R ein aliphatisches Radikal ist, das 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, um ein Zirkon enthaltendes Aluminiumoxid mit von 1 bis 10 Gewichtsprozent Zirkon basierend auf dem Gewicht des Zirkon enthaltenden Aluminiumoxids vor dem Kalzinieren herzustellen;

(2) Kalzinieren des Zirkon enthaltenden Aluminiumoxids bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 350 bis 600 °C für 3 bis 20 Stunden, um eine kalzinierte Zusammensetzung herzustellen;

(3) Kontaktieren der kalzinierten Zusammensetzung mit Kohlenstofftetrachlorid in einer Menge entsprechend dem 0,05 bis 1-fachen des Gewichts des Aluminiumoxids vor dem Kalzinieren für 10 min bis 30 min, um ein chloriertes, Zirkon enthaltendes Aluminiumoxid zu produzieren;

(4) Kombinieren des chlorierten, Zirkon enthaltenden Aluminiumoxids und von Bis(N-butylzyklopentadienyl)zirkondichlorid bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 15 °C bis 80 °C für ungefähr 1 min bis 1 h, um eine Mischung herzustellen; und

(5) Kombinieren der Mischung und von Triethylaluminium, um die Katalysatorzusammensetzung herzustellen.

12. Prozess nach Anspruch 11, wobei der Prozess im Wesentlichen aus den Schritten (1), (2), (3), (4) und (5) besteht.

13. Katalysatorzusammensetzung im Wesentlichen frei von Aluminiumoxanen, die das Kontaktprodukt einer metallorganischen Verbindung, einer aluminiumorganischen Verbindung und einer behandelten Festoxidverbindung aufweist, wobei die behandelte Festoxidverbindung mindestens ein Halogen, Zirkon und eine Festoxidverbindung aufweist, wobei das Halogen Chlor, Brom oder Fluor ist und wobei die Festoxidverbindung Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat, Aluminiumsilikat oder eine Mischung von irgendwelchen zwei oder mehr der genannten Festoxidverbindungen ist.

14. Polymerisationsprozess, der das Kontaktieren mindestens eines Monomers und einer Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 13 oder einer Katalysatorzusammensetzung, die durch einen Prozess nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wurde, unter Polymerisationsbedingungen aufweist, um ein Polymer herzustellen.

15. Prozess nach Anspruch 14, wobei die Polymerisationsbedingungen Suspensionspolymerisationsbedingungen aufweisen.

16. Prozess nach Anspruch 15, wobei das Kontaktieren in einer Schleifenreaktionszone durchgeführt wird.

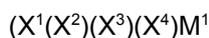
17. Prozess nach Anspruch 16, wobei das Kontaktieren in der Anwesenheit eines Verdünnungsmittels durchgeführt wird, das Isobutan aufweist.

18. Prozess nach Anspruch 14, wobei das mindestens eine Monomer Ethylen ist.

19. Prozess nach Anspruch 14, wobei mindestens ein Monomer Ethylen und ein aliphatisches 1-Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül aufweist.

20. Prozess nach Anspruch 14, der weiterhin das Formen eines Artikels aus dem Polymer aufweist.

21. Prozess zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung, wobei der Prozess das Kontaktieren einer metallorganischen Verbindung, einer aluminiumorganischen Verbindung und einer behandelten Festoxidverbindung aufweist, um die Katalysatorzusammensetzung herzustellen, wobei die metallorganische Verbindung die folgende Grundformel aufweist:



wobei M^1 Titan, Zirkon oder Hafnium ist;

wobei (X^1) unabhängig ein Zyklopentadienyl, ein Indenyl, ein Fluorenyl, ein substituiertes Zyklopentadienyl, ein substituiertes Indenyl oder ein substituiertes Fluorenyl ist;

wobei jeder Substituent an dem substituierten Zyklopentadienyl, dem substituierten Indenyl oder dem substituierten Fluorenyl von (X^1) eine aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine Kombination von aliphatischen und zyklischen Gruppen, eine Silylgruppe, eine Alkylhalogenidgruppe, ein Halogenid, eine metallorganische Gruppe, eine Phosphorgruppe, eine Stickstoffgruppe, eine Borgruppe oder eine Germaniumgruppe ist; wobei mindestens ein Substituent an (X^1) eine Brückengruppe sein kann, die (X^1) und (X^2) miteinander verbindet;

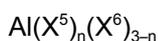
wobei (X^3) und (X^4) unabhängig voneinander ein Halogenid, eine aliphatische Gruppe, eine substituierte aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine substituierte zyklische Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Kombination einer substituierten aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Kombination einer substituierten aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Amidogruppe, eine substituierte Amidogruppe, eine Phosphidogruppe, eine substituierte Phosphidogruppe, eine Alkyloxidgruppe, eine substituierte Alkyloxidgruppe, eine Aryloxidgruppe, eine substituierte Aryloxidgruppe, eine metallorganische Gruppe oder eine substituierte metallorganische Gruppe sind;

wobei (X^2) ein Zyklopentadienyl, ein Indenyl, ein Fluorenyl, ein substituiertes Zyklopentadienyl, ein substituiertes Indenyl, ein substituiertes Fluorenyl, ein Halogenid, eine aliphatische Gruppe, eine substituierte aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine substituierte zyklische Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Kombination von substituierten aliphatischen Gruppen und zyklischen Gruppen, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Kombination einer substituierten aliphatischen Gruppe und einer substituierten zyklischen Gruppe, eine Amidogruppe, eine substituierten Amidogruppe, eine Phosphidogruppe, eine substituierte Phosphidogruppe, eine Alkoxydgruppe, eine substituierte Alkyloxidgruppe, eine Aryloxidgruppe, eine substituierte Aryloxidgruppe, eine metallorganische Gruppe oder eine substituierte metallorganische Gruppe ist;

wobei jeder Substituent an (X^2) eine aliphatische Gruppe, eine zyklische Gruppe, eine Kombination einer aliphatischen Gruppe und einer zyklischen Gruppe, eine Silylgruppe, eine Alkylhalogenidgruppe, ein Halogenid, eine metallorganische Gruppe, eine Phosphorgruppe, eine Stickstoffgruppe, eine Borgruppe oder eine Germaniumgruppe ist;

wobei mindestens ein Substituent an (X^2) eine Brückengruppe sein kann, die (X^1) und (X^2) miteinander verbindet;

wobei die aluminiumorganische Verbindung die folgende Grundformel aufweist:



wobei (X^5) ein Hydrokarbyl mit von 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen ist;

wobei (X^6) ein Halogenid, ein Hydrid oder ein Alkoxid ist; und

wobei "n" eine Zahl von 1 bis 3 (einschließlich) ist;

wobei die behandelte Festoxidverbindung mindestens ein Halogen, Zirkon und eine Festoxidverbindung aufweist;

wobei das Halogen mindestens eines von Chlor, Brom und Fluor ist;

wobei die Festoxidverbindung Aluminiumoxid, ein Aluminiumphosphat, ein Aluminiumsilikat oder eine Mischung von irgendwelchen zwei oder mehr der genannten Festoxidverbindungen ist;

wobei die Katalysatorzusammensetzung katalytische Aktivität in der Abwesenheit von Aluminiumoxanen aufweist.

22. Katalysatorzusammensetzung, die das Kontaktprodukt einer metallorganischen Verbindung, einer aluminiumorganischen Verbindung und einer behandelten Festoxidverbindung aufweist;

wobei die behandelte Festoxidverbindung mindestens ein Halogen, Zirkon und eine Festoxidverbindung aufweist, wobei das Halogen Chlor, Brom oder Fluor ist,

wobei die Festoxidverbindung Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat, Aluminiumsilikat oder eine Mischung von irgendwelchen zwei oder mehr der genannten Aluminiumoxidverbindungen ist; und

wobei die Katalysatorzusammensetzung eine katalytische Aktivität in der Abwesenheit von Aluminiumoxanen aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen