



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 16 014 T2 2005.11.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 228 110 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 16 014.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/26643

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 967 006.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/023443

(86) PCT-Anmeldetag: 28.09.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 05.04.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.08.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 17.11.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.11.2005

(51) Int Cl.⁷: C08F 10/00

C08F 4/602, C08L 23/04

(30) Unionspriorität:

156588 P 29.09.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US

(72) Erfinder:

WANG, Lin, Hockessin, US; SPINU, Maria,
Hockessin, US; CITRON, David, Joel, Wilmington,
US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON POLYETHYLENEN

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 eingelebt, 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**TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Polyethylengemische können unter Verwendung verschiedener Kombinationen von Ethylen-Polymerisationskatalysatoren, die α -Olefine und Ethylen copolymerisieren können oder nicht, und von Ethylen-Oligomerisationskatalysatoren hergestellt werden, die α -Olefine erzeugen.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyethylen sind wichtige Handelsobjekte und werden in größeren Mengen als irgendein anderes Polymer produziert. Es werden viele unterschiedliche Qualitäten dieses Polymertyps produziert, wobei sich diese verschiedenen Qualitäten in vielen Eigenschaften unterscheiden, einschließlich der Kosten. Wegen einer Übersicht über Polyethylen siehe B. Elvers et al., Hrsg., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. A21, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992, S. 488–518; und H. Mark et al., Hrsg., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Bd. 6, John Wiley & Sons, New York, 1986, p. 383–489.

[0003] Abgesehen von den Kosten sind die beiden Haupt-eigenschaftsbereiche, die für die meisten Anwender (Polymerverarbeiter) von Bedeutung sind, die physikalischen Eigenschaften der fertigen Polymere, d. h. ob das Polymer für die Endanwendung geeignete physikalische Eigenschaften aufweist, und die Schwierigkeit der Formgebung des Polymers zu dem fertigen Gegenstand, oft als Verarbeitbarkeit bezeichnet. In einigen Fällen erhält man Polyethylenzusammensetzungen mit erwünschten Eigenschaften durch Vermischen von zwei oder mehr Polyolefinen, von denen mindestens eines Polyethylen ist. Diese Gemische können durch Vermischen der getrennten Mischpolymere in der Schmelze gebildet werden, oder durch Bilden von zwei oder mehr Mischpolymeren in einem einzigen Polymerisationssystem (dies können nacheinander oder gleichzeitig ablaufenden Polymerisationen sein). Letzteres wird oft bevorzugt, da solche Gemische häufig gleichmäßiger sind und die Kosten eines separaten Mischungsschritts vermieden werden.

[0004] Gemische können hergestellt werden, um physikalische Eigenschaften und/oder Verarbeitungseigenschaften zu verbessern. Zum Beispiel hat Niederdruckpolyethylen manchmal nicht die gewünschte Zähigkeit; daher kann es mit einem weniger kristallinen Polymer vermischt werden, wie z. B. einem niedriger schmelzenden (sogar elastomeren) Copolymer von Ethylen und einem α -Olefin (oder einem anderen Polyolefin), um das entstehende Produkt zäh zu machen. Daher sind verbesserte Verfahren zur Herstellung von Polyethylen-Polymergemischen von Interesse.

[0005] Verschiedene Berichte über "gleichzeitige" Oligomerisation und Polymerisation von Ethylen zur Bildung von (in den meisten Fällen) verzweigten Polyethylenen sind in der Literatur veröffentlicht worden; siehe zum Beispiel WO90/15085, WO99/50318, US-A-5753785, US-A-5856610, US-A-5686542, US-A-5137994 und US-A-5071927; C. Denger et al., Makromol. Chem. Rapid Commun., Bd. 12, S. 697–701 (1991) und E. A. Benham et al., Polymer Engineering and Science, Bd. 28, S. 1469–1472 (1988). Alle obigen Veröffentlichungen werden hier für alle Zwecke im Sinne einer vollständigen Darstellung durch Verweis einbezogen.

[0006] Keine dieser Veröffentlichungen beschreibt konkret irgendeines der Verfahren oder der verzweigten Homopolyethylen gemäß der vorliegenden Erfindung.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von zwei oder mehr Polyethylenen, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren den Schritt aufweist, in dem die folgenden Substanzen in Kontakt miteinander gebracht werden:

- (1) Ethylen;
- (2) ein aktiver Ethylen-Oligomerisationskatalysator unter geeigneten Bedingungen für die Oligomerisation zum mindesten eines Teils des Ethylen zu einem oder mehreren α -Olefinen mit der allgemeinen Formel $R^{18}CH=CH_2$, wobei R^{18} ein Alkyl ist, das eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält;
- (3) ein erster Polymerisationskatalysator unter geeigneten Bedingungen für die Copolymerisation von Ethylen und den durch den aktiven Ethylen-Oligomerisationskatalysator erzeugten α -Olefinen; und
- (4) ein zweiter aktiver Polymerisationskatalysator unter Bedingungen für die Polymerisation von Ethylen, aber nicht ohne weiteres für die Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen.

[0008] Die Erfindung betrifft außerdem eine Polymerisationskatalysatorkomponente, die aufweist:

- (a) einen Oligomerisationskatalysator, der Ethylen zu einem oder mehreren α -Olefinen mit der Formel $H_2C=CHR^{18}$ oligomerisiert, wobei R^{18} ein Alkyl ist, das eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält; und
- (b) einen ersten Polymerisationskatalysator, der imstande ist, Ethylen und ein oder mehrere α -Olefine mit der Formel $H_2C=CHR^{18}$ zu copolymerisieren; und
- (c) einen zweiten Polymerisationskatalysator, der sich chemisch von dem ersten aktiven Polymerisationskatalysator unterscheidet und Ethylen polymerisieren kann, aber nicht ohne weiteres Ethylen und α -Olefin copolymerisiert;
- (d) wahlweise einen oder mehrere Katalysatorträger, auf denen eine oder mehrere Komponenten von (a), (b) und/oder (c) aufgebracht worden sind; und
- (e) wahlweise ein oder mehrere Katalysatoraktivierungsmittel für (a), (b) und/oder (c).

[0009] Die Erfindung betrifft ferner ein erstes Polymergegemisch, das aufweist:

- (a) ein erstes Polyethylen, das mindestens drei verschiedene Verzweigungen mit der Formel $-(CH_2CH_2)_nH$ enthält, wobei n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist, und
- (b) ein zweites, vom ersten Polyethylen verschiedenes Polyethylen in einem Gewichtsverhältnis von 1:4 bis 4:1, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und des zweiten Polyethylens, vorausgesetzt, daß das zweite Polyethylen einen um mindestens 20°C höheren Schmelzpunkt aufweist als das erste Polyethylen, oder daß das zweite Polyethylen eine um mindestens 50 J/g höhere Schmelzwärme aufweist als das erste Polyethylen, oder beides.

[0010] Ferner wird hierin ein zweites Polymergegemisch beschrieben, das aufweist:

- (a) ein drittes Polyethylen mit einer Dichte von weniger als 0,93 g/ml, das mindestens 2 Ethylverzweigungen, mindestens 2 Hexyl- oder längere Verzweigungen und mindestens eine Butylverzweigung pro 1000 Methylengruppen enthält, vorausgesetzt, daß das dritte Polyethylen weniger als 5 Methylverzweigungen pro 1000 Methylengruppen aufweist; und
- (b) ein vierter Polyethylen, das eine Dichte von 0,93 g/ml oder mehr aufweist.

[0011] Die Erfindung betrifft außerdem ein drittes Polymergegemisch, das aufweist:

- (a) ein fünftes Polyethylen, das 20 bis 150 Verzweigungen mit der Formel $-(CH_2CH_2)_nH$ pro 1000 Methylengruppen enthält, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, vorausgesetzt, daß das fünfte Polyethylen weniger als 20 Methylverzweigungen pro 1000 Methylengruppen aufweist; und
- (b) ein sechstes Polyethylen, das sich von dem fünften Polyethylen unterscheidet und eine Dichte von etwa 0,93 g/ml oder mehr aufweist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0012] Hierin werden bestimmte Begriffe benutzt, die nachstehend definiert werden.

[0013] Mit "Hydrocarbyl" ist ein einwertiges Radikal gemeint, das nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Als Beispiele von Hydrocarbylen können Alkyle, Cycloalkyle und Aryle erwähnt werden. Wenn nicht anders angegeben, enthalten die hier beschriebenen Hydrocarbylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 Kohlenstoffatome, und stärker bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome.

[0014] Mit "substituiertem Hydrocarbyl" ist eine Hydrocarbylgruppe gemeint, die eine oder mehrere "inerte funktionelle Gruppen" enthält, die unter den Verfahrensbedingungen inert sind, denen die Verbindung ausgesetzt ist, welche diese Gruppen enthält. Die inerten funktionellen Gruppen stören außerdem nicht wesentlich den Oligomerisations-/Polymerisationsprozeß. Zum Beispiel sollte in Fällen, wo sich die inerte funktionelle Gruppe in der Nähe des komplexierten Eisenatoms befinden kann, wie z. B. R^4 oder R^5 in Formel (I) (weiter unten dargestellt), oder als Substituent an R^4 , R^5 , R^6 oder R^7 , die inerte funktionelle Gruppe nicht stärker koordinativ an das Eisenatom gebunden sein als die drei in (I) abgebildeten N-Gruppen, welche die gewünschten koordinativ gebundenen Gruppen sind – das heißt, die funktionelle Gruppe sollte nicht eine oder mehrere von den gewünschten koordinativ gebundenen N-Gruppen verdrängen. Das Hydrocarbyl kann vollständig substituiert werden, wie in Trifluormethyl. Wenn nicht anders angegeben, enthalten substituierte Hydrocarbylgruppen hierin vorzugsweise 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome. In der Bedeutung von "substituiert" sind heterocyclische Ringe eingeschlossen.

[0015] Beispiele von inerten funktionellen Gruppen sind unter anderem Halogen- (Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-), Ester-, Keto- (Oxo-), Amino-, Imino-, Carboxyl-, Phosphit-, Phosphonit-, Phosphin-, Phosphinit-, Thioether-, Amid-, Nitril- und Ethergruppen. Bevorzugte inerte funktionelle Gruppen sind Halogen-, Ester-, Amino-, Imino-,

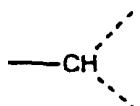
Carboxyl-, Phosphit-, Phosphonit-, Phosphin-, Phosphinit-, Thioether- und Amidgruppen. Im Hinblick auf Katalysatoren, die auf den weiter unten beschriebenen Liganden (I) und (II) basieren, kann in einigen Fällen unter Bezugnahme auf US-A-5955555, US-A-6103946 und WO98/30612, die alle hiermit durch Verweis für alle Zwecke im Sinne eines vollständigen Darstellung einbezogen werden, bestimmt werden, welche funktionellen Gruppen in welchen Oligomerisationen/Polymerisationen verwendbar sind.

[0016] Mit einem Oligomerisations- oder Polymerisations-"Katalysatoraktivierungsmittel" ist eine Verbindung gemeint, die mit einer Übergangsmetallverbindung reagiert, um eine aktivierte Katalysatorspezies zu bilden. Ein bevorzugtes Katalysatoraktivierungsmittel ist eine Alkylaluminiumverbindung, d. h. eine Verbindung, die mindestens eine Alkylgruppe aufweist, die an ein Aluminiumatom gebunden ist.

[0017] Mit "relativ nichtkoordinierenden" oder "schwach koordinierenden" Anionen sind diejenigen Anionen gemeint, die vom Fachmann allgemein so bezeichnet werden, und die Koordinationsfähigkeit solcher Anionen ist bekannt und in der Literatur diskutiert worden. Siehe z. B. W. Beck et al., Chem. Rev., Bd. 88, S. 1405–1421 (1988), und S. H. Strauss, Chem. Rev., Bd. 93, S. 927–942 (1993), die beide hiermit durch Verweis einbezogen werden. Zu diesen Anionen gehören diejenigen, die aus Aluminiumverbindungen gebildet werden (wie z. B. diejenigen, die in dem unmittelbar vorangehenden Abschnitt beschrieben werden) und X^- (ein weiter unten ausführlicher diskutiertes Anion), einschließlich $(R^{29})_3AlX^-$, $(R^{29})_3AlClX^-$, $R^{29}AlCl_2X^-$ und $R^{29}AlOX^-$, wobei R^{29} ein Alkyl ist. Andere verwendbare nicht koordinierende Anionen sind unter anderem BAF^- { $BAF =$ Tetraakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat}, SbF_6^- ; PF_6^- und BF_4^- , Trifluormethansulfonat, p-Toluolsulfonat, $(R_iSO_2)_2N^-$ und $(C_6F_6)_4B^-$.

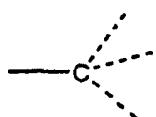
[0018] Mit einer "primären Kohlenstoffgruppe" ist hierin eine Gruppe mit der Formel $-CH_2---$ gemeint, wobei die freie Valenz --- eine Bindung zu irgendeinem anderen Atom darstellt und die ausgezogene Linie eine Bindung zu einem Ringatom eines Aryls oder substituierten Aryls darstellt, an das die primäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist. Folglich kann die freie Valenz --- an ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein Kohlenstoffatom, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom usw. gebunden werden. Mit anderen Worten, die freie Valenz --- kann eine Bindung zu Wasserstoff, Hydrocarbyl, einem substituierten Hydrocarbyl oder einer funktionellen Gruppe sein. Beispiele von primären Kohlenstoffgruppen sind unter anderem $-CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2Cl$, $-CH_2C_6H_5$, $-OCH_3$ und $-CH_2OCH_3$.

[0019] Mit einer "sekundären Kohlenstoffgruppe" ist die Gruppe



gemeint, wobei die ausgezogene Linie eine Bindung zu einem Ringatom eines Aryls oder substituierten Aryls darstellt, an das die sekundäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, und wobei die beiden gestrichelten Linien zwei freie Bindungen zu einem Atom oder zu Atomen darstellen, die nicht Wasserstoff sind. Diese Atome oder Gruppen können gleich oder verschieden sein. Mit anderen Worten, die durch die gestrichelten Linien dargestellten freien Valenzen können Bindungen zu Hydrocarbyl-, substituierten Hydrocarbyl- oder inerten funktionellen Gruppen sein. Beispiele von sekundären Kohlenstoffgruppen sind unter anderem $-CH(CH_3)_2$, $-CHCl_2$, $-CH(C_6H_5)_2$, Cyclohexyl, $-CH(CH_3)OCH_3$ und $-CH=CCH_3$.

[0020] Mit einer "tertiären Kohlenstoffgruppe" ist eine Gruppe mit der Formel



gemeint, wobei die ausgezogene Linie eine Bindung zu einem Ringatom eines Aryls oder substituierten Aryls darstellt, an das die tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, und wobei die drei gestrichelten Linien drei freie Bindungen zu einem Atom oder Atomen darstellen, die nicht Wasserstoff sind. Mit anderen Worten, die durch die gestrichelten Linien dargestellten Bindungen sind Bindungen zu Hydrocarbyl-, substituierten Hydrocarbyl- oder inerten funktionellen Gruppen. Beispiele von tertiären Kohlenstoffgruppen sind unter anderem $-C(CH_3)_3$, $-C(C_6H_5)_3$, $-CCl_3$, $-CF_3$, $-C(CH_3)_2OCH_3$, $-C=CH$, $-C(CH_3)_2CH=CH_2$, Aryl und substituiertes Aryl, wie z. B. Phenyl und 1-Adamantyl.

[0021] Mit "Aryl" ist eine einwertige aromatische Gruppe gemeint, in der die freie Valenz eine Bindung zum Kohlenstoffatom eines aromatischen Rings ist. Ein Aryl kann einen oder mehrere aromatische Ringe aufwei-

sen, die kondensiert, durch Einzelbindungen oder andere Gruppen verbunden sein können.

[0022] Mit "substituiertes Aryl" ist eine einwertige aromatische Gruppe gemeint, die substituiert ist, wie in der obigen Definition des "substituierten Hydrocarbys" dargestellt. Ähnlich wie ein Aryl kann ein substituiertes Aryl einen oder mehrere aromatische Ringe aufweisen, die kondensiert, durch Einzelbindungen oder andere Gruppen verbunden sein können; wenn jedoch das substituierte Aryl einen heteroaromatischen Ring aufweist, kann die freie Valenz in der substituierten Arylgruppe eine Bindung zu einem Heteroatom (wie z. B. Stickstoff) des heteroaromatischen Rings sein, statt zu einem Kohlenstoffatom.

[0023] Hier werden zwei oder mehr Polyethylen hergestellt. Mit einem "Polyethylen" ist ein Polymer gemeint, in dem mindestens 50 Mol-%, vorzugsweise mindestens 70 Mol-%, und stärker bevorzugt mindestens 80 Mol-% der Grundeinheiten in dem Polymerisationsprozeß von Ethylen abgeleitet sind. Mit einem "Homopolyethylen" ist ein Polymer gemeint, in dem im wesentlichen alle Grundeinheiten in dem Polymerisationsprozeß von Ethylen abgeleitet sind. "Von Ethylen abgeleitet" schließt alle Comonomere ein, die in situ (entweder gleichzeitig oder in Serie mit der eigentlichen Polymerisation) aus Ethylen erzeugt werden, wie z. B. die durch den Ethylen-Oligomerisationskatalysator gebildeten Ethylenoligomere.

[0024] Das Comonomer, gleichgültig ob es in situ gebildet oder der Polymerisation getrennt zugesetzt wird, ist eine Serie von α -Olefinen mit der Formel $H_2C=CHR^{18}$, wobei R^{18} ein Alkyl ist, das eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält. Andere α -Olefine, wie z. B. diejenigen, in denen R^{18} eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält, können wahlweise vorhanden sein. Vorzugsweise weist die Serie von α -Olefinen einzelne α -Olefine auf, in denen R^{18} 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 und wahlweise mehr Kohlenstoffatome enthält. Außerdem weist die Serie von α -Olefinen vorzugsweise 5 Mol-% oder mehr, stärker bevorzugt 10 Mol-% oder mehr, und besonders bevorzugt 15 Mol-% oder mehr α -Olefine auf, in denen R^{18} 10 oder mehr Kohlenstoffatome enthält, bezogen auf die Gesamt-Molzahl von α -Olefinen in der Serie. Vorzugsweise erzeugt der Oligomerisationskatalysator ein Gemisch von α -Olefinen, das einen mittleren Oligomerisationsgrad (das ist die mittlere Anzahl von Ethyleneinheiten pro Molekül) von 30 oder weniger aufweist, stärker bevorzugt von 15 oder weniger.

[0025] Wenn die Olefinserie der Polymerisation zugesetzt wird (d. h. wenn es sich nicht um ein Homopolyethylen handelt), oder wenn die Olefine zunächst in Serie bzw. hintereinander mit der Polymerisationsreaktion hergestellt werden und daher Proben entnommen werden können, kann die verwendete Olefinserie analysiert werden, beispielsweise durch Gaschromatographie, um festzustellen, ob irgendwelche von den obigen Grenzwerten der Zusammensetzung der Olefinserie eingehalten werden. Wenn die Olefinserie gleichzeitig mit der Polymerisationsreaktion in situ erzeugt wird, ist es unter Umständen nicht möglich, eine repräsentative Probe der Olefinserie zu erhalten. Im allgemeinen wird die Olefinserie durch einen Ethylen-Oligomerisationskatalysator in situ erzeugt, der aus Ethylen die erforderlichen Olefine bildet und in Abwesenheit der ersten und zweiten Polymerisationskatalysatoren (siehe unten) aktiv ist. In diesem Fall kann eine Oligomerisation in Abwesenheit des Polymerisationskatalysators bzw. der Polymerisationskatalysatoren ausgeführt werden, um ausschließlich die Olefinserie zu erzeugen, unter Bedingungen, welche die kombinierte Oligomerisation/Polymerisation angemessen nachahmen. Die auf die Weise gewonnene Olefinserie wird dann analysiert (beispielsweise durch Gaschromatographie), um festzustellen, ob sie angemessene Beschränkungen erfüllt. Typische Analysen derartiger Olefinserien sind in der weiter oben einbezogenen Patentschrift US-A-6103946 zu finden. Hierin wird angenommen, daß der Einbau von α -Olefinen in ein verzweigtes Polyethylen im Verhältnis zu den relativen Anteilen erfolgt, in denen sie in dem Polymerisationsprozeß vorhanden sind. Dies ist unter Umständen nicht völlig korrekt, z. B. in dem Fall, wo ein flüchtiges Olefin, wie z. B. 1-Buten, für die Polymerisationsreaktion teilweise "verloren geht".

[0026] Bei der Herstellung einer solchen Olefinserie aus Ethylen ist häufig ein Maß für die Molekulargewichte der erhaltenen Olefine der Faktor K aus der Schulz-Floryschen Theorie (siehe z. B. B. Elvers et al., Hrsg., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A13, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989, S. 243–276). Dieser Faktor ist definiert als

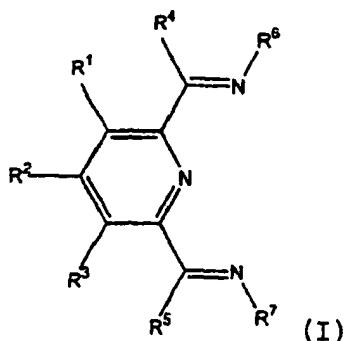
$$K = n(C_{n+2}\text{-Olefin})/n(C_n\text{-Olefin})$$

wobei $n(C_2\text{-Olefin})$ die Molzahl des Olefins ist, das n Kohlenstoffatome enthält, und wobei $n(C_{n+2}\text{-Olefin})$ die Molzahl des Olefins ist, das $n+2$ Kohlenstoffatome enthält, oder mit anderen Worten, des nächsthöheren Oligomers von C_n -Olefin. Daraus können die Gewichts-(Masse-) Fraktionen der verschiedenen Olefine in dem entstehenden oligomeren Reaktionsproduktgemisch bestimmt werden. Der Faktor K liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,55 bis etwa 0,90, stärker bevorzugt von 0,65 bis etwa 0,80. Der Faktor K kann auch durch

Veränderung der Oligomerisationsbedingungen und/oder des Oligomerisationskatalysators variiert werden, siehe z. B. die weiter oben einbezogene Patentschrift US-A-6103946. Durch Analyse der Verzweigungsstruktur des erzeugten Polymers lässt sich der Faktor K für die Oligomerisation zum α -Olefin angenähert zurückrechnen; obwohl es dabei viele mögliche Fehler gibt (siehe unten).

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das hergestellte Polymer ein Homopolyethylen, und/oder die Olefinserie wird gleichzeitig mit den Polymerisationsreaktionen hergestellt.

[0028] Ein bevorzugter Oligomerisationskatalysator für die Herstellung der Olefine wird in der weiter oben einbezogenen US-A-6 103 946 beschrieben. Stärker bevorzugt ist der Oligomerisationskatalysator ein Fe-Komplex (Fe[II] oder Fe[III]) eines Liganden mit der allgemeinen Formel (I):



wobei:

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten von R¹, R² und R³ zusammen einen Ring bilden können; und R⁶ und R⁷ Aryl oder substituiertes Aryl sind.

[0029] Genauer gesagt, der bevorzugte Oligomerisationskatalysator ist ein Fe-Komplex (Fe[II] oder Fe[III]) eines Liganden mit der allgemeinen Formel (I), wobei:

R¹, R² und R³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten von R¹, R² und R³ zusammen einen Ring bilden können;

R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind;

R⁶ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander ein Aryl oder substituiertes Aryl mit einem an den Imino-Stickstoff gebundenen ersten Ringatom sind, vorausgesetzt, daß:

in R⁶ ein zweites, dem ersten Ringatom benachbartes Ringatom an ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist; und ferner vorausgesetzt, daß,

wenn in R⁶ das zweite Ringatom an ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, keines, eines oder zwei von den anderen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatomen in R⁶ und R⁷ an ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe gebunden sind, wobei die übrigen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatome an ein Wasserstoffatom gebunden sind; oder

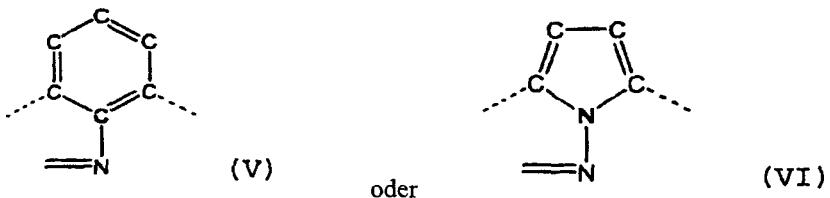
wenn in R⁶ das zweite Ringatom an eine sekundäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, keines, eines oder zwei von den anderen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatomen in R⁶ und R⁷ an ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe gebunden sind, wobei die übrigen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatome an ein Wasserstoffatom gebunden sind; oder

wenn in R⁶ das zweite Ringatom an eine tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, keines, oder eines von den anderen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatomen in R⁶ und R⁷ an eine tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, wobei die übrigen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatome an ein Wasserstoffatom gebunden sind.

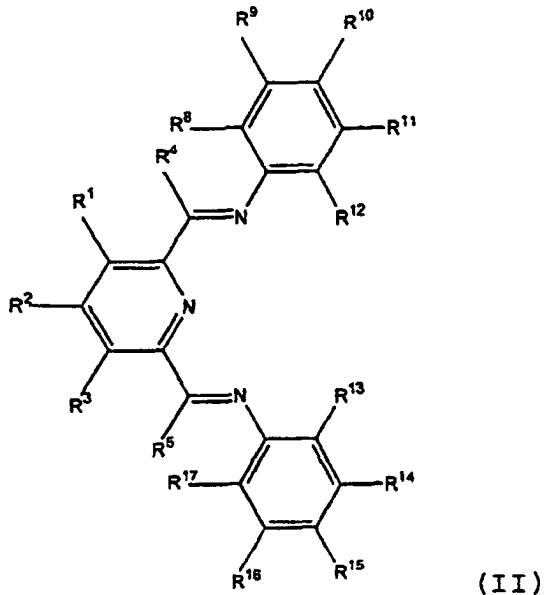
[0030] Mit einem "an ein Imino-Stickstoffatom gebundenen ersten Ringatom in R⁶ oder R⁷" ist das Ringatom in diesen Gruppen gemeint, das an einen in (I) dargestellten Imino-Stickstoff gebunden ist, zum Beispiel sind in



die in der 1-Position in den Ringen in (III) und (IV) dargestellten Atome die ersten Ringatome, die an ein Imino-Kohlenstoffatom gebunden sind (andere Gruppen, die an den Arylgruppen substituiert sein können, sind nicht dargestellt). Den ersten Ringatomen benachbarte Ringatome sind zum Beispiel in (V) und (VI) dargestellt, wobei die offenen Valenzen an diesen benachbarten Atomen durch gestrichelte Linien dargestellt sind (die 2,6-Positionen in (V) und die 2,5-Positionen in (VI)).



[0031] Besonders bevorzugt ist ein Ligand mit der Formel (II):



wobei:

jede der Komponenten R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Hydrocarbyl substituiertem Hydrocarbyl und einer inerten funktionellen Gruppe besteht; und

R⁸ Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenstoffgruppe ist:

gruppe ist,
vorausgesetzt, daß:

wenn R⁸ ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe ist, keine, eine oder zwei von den Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ unabhängig voneinander eine primäre Kohlenstoffgruppe, eine inerte funktionelle Gruppe oder eine tertiäre Trihalogen-Kohlenstoffgruppe sind und die übrigen Komponenten von R¹², R¹³ und R¹⁷ Wasserstoff sind;

wenn R⁸ sekundäre Kohlenstoffgruppe ist, keine oder eine von den Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ eine primäre Kohlenstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenstoffgruppe, eine tertiäre Trihalogen-Kohlenstoffgruppe oder eine inerte funktionelle Gruppe ist und die übrigen Komponenten von R¹², R¹³ und R¹⁷ Wasserstoff sind;

wenn R⁸ eine tertiäre Kohlenstoffgruppe ist, alle Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ Wasserstoff sind;

irgend zwei einander benachbarte Komponenten von R^1, R^2 und R^3 zusammen einen Ring bilden können; und irgend zwei einander benachbarte Komponenten von $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ und R^{17} zusammen einen Ring bilden können.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform des Liganden (II) sind R⁴ und R⁵ Methyl oder Wasserstoff; und/oder R¹, R² und R³ sind alle Wasserstoff; und/oder R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ sind alle Wasserstoff; und/oder R¹⁷ ist aus der Gruppe ausgewählt, die aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Halogen- und Trihalogenmethyl besteht; und/oder R¹² ist aus der Gruppe ausgewählt, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Halogen- und Trihalogenmethyl besteht. In bestimmten stärker bevorzugten Ausführungsformen sind sowohl R¹² als auch R¹⁷ Methyl oder Ethyl. In allen derartigen Fällen ist R⁸ eine primäre Kohlenstoffgruppe, und R¹³ ist Wasserstoff.

[0033] In konkreten bevorzugten Ausführungsformen des Liganden (II) gilt:

R⁴ und R⁵ sind Methyl, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ sind alle Wasserstoff; R¹² ist Wasserstoff oder Methyl; R¹⁷ ist Methyl; und R⁸ ist eine primäre Kohlenstoffgruppe; oder
 R⁴ und R⁵ sind Methyl, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ sind alle Wasserstoff; R¹² ist Wasserstoff oder Ethyl; R¹⁷ ist Ethyl; und R⁸ ist eine primäre Kohlenstoffgruppe; oder
 R⁴ und R⁵ sind Methyl, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ sind alle Wasserstoff; R¹² ist Wasserstoff oder Isopropyl; R¹⁷ ist Isopropyl; und R⁸ ist eine primäre Kohlenstoffgruppe; oder
 R⁴ und R⁵ sind Methyl, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ sind alle Wasserstoff; R¹² ist Wasserstoff oder n-Propyl; R¹⁷ ist n-Propyl; und R⁸ ist eine primäre Kohlenstoffgruppe; oder
 R⁴ und R⁵ sind Methyl, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ sind alle Wasserstoff; R¹² ist Wasserstoff oder Chlor; R¹⁷ ist Chlor; und R⁸ ist eine primäre Kohlenstoffgruppe; oder
 R⁴ und R⁵ sind Methyl, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ sind alle Wasserstoff; R¹² ist Wasserstoff oder Trifluormethyl; R¹⁷ ist Trifluormethyl; und R⁸ ist eine primäre Kohlenstoffgruppe.

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Liganden (II) entsprechen R¹, R², R³, R⁴, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ der gerade gegebenen Definition, und wenn R⁸ eine primäre Kohlenstoffgruppe ist, sind R¹² und R¹⁷ Wasserstoff, und R¹³ ist eine primäre Kohlenstoffgruppe; oder wenn R⁸ eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist, sind R¹² und R¹⁷ Wasserstoff, und R¹³ ist eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe.

[0035] Außerdem wird für R⁶ eine primäre Kohlenstoffgruppe bevorzugt, die vorzugsweise unter Methyl, Ethyl, Propyl und Butylen ausgewählt ist.

[0036] Es gibt zwei Typen von Polymerisationskatalysatoren, die in dem hier beschriebenen Verfahren verwendet werden, einen ersten Polymerisationskatalysator und einen Polymerisationskatalysator. Obwohl diese oft chemisch verschieden sind, kann es sein, daß sie chemisch gleich sind, aber unter verschiedenen physikalischen und/oder Verfahrensbedingungen, die einen Polymerisationstyp gegenüber einem anderen begünstigen. Der Begriff: einen Polymerisationstyp gegenüber einem anderen "begünstigen" ist seiner Natur nach relativ und bezieht sich auf das tatsächliche Ergebnis (Polymer), das man unter den Verfahrensbedingungen von jedem der Katalysatoren erhält.

[0037] Wenn z. B. das Verfahren als kontinuierliche Gasphasenpolymerisation ausgeführt wird, dann werden der Oligomerisationskatalysator und die Polymerisationskatalysatoren häufig auf feinen Feststoffteilchen getragen (wie z. B. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, einem anderen organischen Polymer, Magnesiumchlorid, Natriumchlorid usw.). Der erste Polymerisationskatalysator und der Oligomerisationskatalysator können auf den gleichen Trägerpartikeln getragen werden, während der zweite Polymerisationskatalysator auf anderen Trägerpartikeln getragen wird (die Trägerpartikeln für jeden Katalysator können gleiche oder unterschiedliche Materialien sein). In diesem Fall kann man sich jedes Trägerpartikels als einen Minireaktor vorstellen, d. h. sobald gasförmige oder andere Reaktanten durch den bzw. die Katalysator(en) auf diesem Träger zur Reaktion gebracht worden sind, bleiben sie dort und können weiter zur Reaktion gebracht werden, wenn sie noch reaktionsfähig sind (d. h. α-Olefin). Daher sind die Teilchen mit dem Oligomerisationskatalysator und dem ersten Polymerisationskatalysator reaktionsfähig für die Bildung von α-Olefin, das dann mit Ethylen durch den ersten Polymerisationskatalysator copolymerisiert werden kann. Der zweite Polymerisationskatalysator kann zwar in der Lage sein, Ethylen und α-Olefine zu copolymerisieren, erzeugt aber lediglich Homopolyethylen, das wegen des Einbaus von α-Olefin höchstens einen relativ kleinen Anteil an Verzweigungen enthält, da das in situ erzeugte α-Olefin für diesen zweiten Katalysator nicht ohne weiteres für eine Copolymerisation verfügbar ist. Dies wird durch Beispiel 2 (weiter unten) veranschaulicht. In Beispiel 2 sind der erste und der zweite Polymerisationskatalysator ein identisches Metallocen, das in der Lage ist, Ethylen und α-Olefine zu copolymerisieren. Trotzdem ist ein halbkristallines Polyethylen Teil des Produkts. Der Schmelzpunkt dieses halbkristallinen Polyethylenes läßt darauf schließen, daß es wegen des Einbaus einer bestimmten Menge α-Olefin eine gewisse Verzweigung aufweisen kann, aber es weist nicht eine so starke Verzweigung auf wie das Polyethylen, das durch die Kombination des Oligomerisationskatalysators und des ersten Polymerisationskatalysators (die auf den gleichen

Trägerteilchen vorhanden sind) erzeugt wird. Das "Durchsickern" eines α -Olefins zu den zweiten Polymerisationskatalysatorteilchen ist wahrscheinlich auf Verdampfung von α -Olefinen mit niedrigerem Molekulargewicht (wie z. B. von 1-Buten) in das vorhandene Ethylengas und anschließende Copolymerisation durch den zweiten Polymerisationskatalysator zurückzuführen.

[0038] Es wäre daher vorzuziehen, wenn dies gewünscht wird, daß das unverzweigte Polyethylen mit dem relativ höheren Schmelzpunkt, das durch dieses Verfahren erzeugt wird, Niederdruckpolyethylen (HDPE) mit geringer oder ohne Verzweigung (Einbau von α -Olefin) ist oder diesem sehr nahe kommt, um als zweiten Polymerisationskatalysator ein Material einzusetzen, das keine oder eine verminderte Neigung zur Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen aufweist. Ein solcher zweiter Polymerisationskatalysator wurde in Beispiel 3 verwendet, und es läßt sich erkennen, daß zwar das Gesamt-Polymererzeugnis 25 Verzweigungen/1000 CH₂-Gruppen aufweist, der Schmelzpunkt des Gesamtpolymer aber darauf schließen läßt, daß das darin enthaltene, relativ unverzweigte Polymer (erzeugt durch den zweiten Polymerisationskatalysator) im wesentlichen HDPE ist.

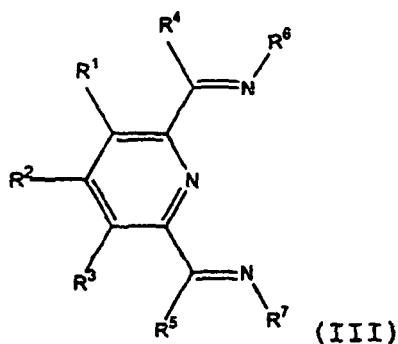
[0039] Der erste Polymerisationskatalysator für die Copolymerisation des Ethylens und der Olefinserie sollte ein Katalysator sein, der Ethylen und α -Olefine copolymerisieren kann, so daß die relativen Copolymerisationsraten dieser beiden Monomertypen ähnlich sind. Zu diesen Katalysatoren gehören Ziegler-Natta-Katalysatoren und Metallocen-Katalysatoren. Diese Katalysatortypen sind auf dem Gebiet der Polyolefine bekannt; siehe z. B. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., Bd. 34, S. 1143–1170 (1995), EP-A-0416815 und US-A-5198401 zu Informationen über Katalysatoren vom Metallocen-Typ und J. Boor jr., Ziegler-Natta-Katalysatoren und Polymerisationen, Academic Press, New York, zu Informationen über Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ; alle diese Dokumente werden hiermit für alle Zwecke im Sinne einer vollständigen Darstellung durch Verweis einbezogen. Bestimmte neuere Übergangsmetallkatalysatoren können auch geeignet sein, wie sie z. B. in US-A-5880241, US-A-5955555 und US-A-5714556 zu finden sind, die alle hier für alle Zwecke im Sinne einer vollständigen Darstellung durch Verweis einbezogen werden.

[0040] Viele von den anwendbaren Polymerisationsbedingungen für diese Katalysatortypen und die Oligomerisationskatalysatoren stimmen überein, so daß Bedingungen für die Polymerisation leicht erreichbar sind. Häufig wird der "Cokatalysator" oder das "Aktivierungsmittel" für den Copolymerisationskatalysator benötigt, sehr ähnlich wie W manchmal für die Oligomerisationskatalysatoren benötigt wird (wie weiter unten beschrieben). In vielen Fällen kann für diese Zwecke die gleiche Verbindung für beide Katalysatortypen eingesetzt werden, wie z. B. eine Alkyaluminiumverbindung.

[0041] Geeignete Katalysatoren für den Copolymerisationskatalysator schließen außerdem Katalysatoren vom Metallocen-Typ ein, wie in US-A-5324800 und EP-A-0129368 beschrieben; besonders vorteilhaft sind verbrückte Bis-Indenyl-Metallocene, wie zum Beispiel in US-A-5145819 und EP-A-0485823 beschrieben. Eine weitere Klasse geeigneter Katalysatoren weist die bekannten Katalysatoren mit Zwangsgeometrie auf, wie in EP-A-0416815, EP-A-0420436, EP-A-0671404, EP-A-0643066 und WO91/04257 beschrieben. Außerdem kann die Klasse der Übergangsmetallkomplexe verwendet werden, die beispielsweise in WO98/30609, US-A-5880241, US-A-6060569 und US-A-5714556 beschrieben werden. Gleichfalls verwendbar sind Übergangsmetallkomplexe von Bis(carboximidamidacetonaten), wie in WO00/12568 beschrieben. Alle oben erwähnten Veröffentlichungen werden hier für alle Zwecke im Sinne einer vollständigen Darstellung durch Verweis einbezogen. Von den obigen Katalysatoren werden Katalysatoren von Metallocen-Typ bevorzugt.

[0042] Wie oben festgestellt, kann der zweite Polymerisationskatalysator dem ersten Polymerisationskatalysator gleich oder von diesem verschieden sein, und daher enthält der zweite Polymerisationskatalysator alle diejenigen Materialien, die als erster Polymerisationskatalysator verwendbar sind. Wie ebenfalls oben festgestellt, kann jedoch der zweite Polymerisationskatalysator auch ein Ethylen-Polymerisationskatalysator sein, der nicht ohne weiteres Ethylen und α -Olefine copolymerisiert, und diese Polymerisationskatalysatoren sind bevorzugte zweite Polymerisationskatalysatoren. Mit "nicht ohne weiteres" ist gemeint, daß der zweite Katalysator nicht ebenso gut wie der erste Polymerisationskatalysator α -Olefin in ein Copolymer mit Ethylen einbaut und vorzugsweise keine oder eine geringe Neigung dazu aufweist, daß er aber eine bestimmte Menge α -Olefin in das Polyethylen einbaut, das er erzeugt. Vorzugsweise baut er weniger als 5 Mol-% α -Olefin (von den gesamten Grundeinheiten) ein, stärker bevorzugt weniger als 1 Mol-%, und am stärksten bevorzugt weniger als 0,2 Mol-% dieser Grundeinheiten. Ein solcher Einbau kann durch ¹³C-NMR gemessen werden, besonders nach einer Trennung der Polymere mittels TREF (siehe unten).

[0043] Ein bevorzugter zweiter Polymerisationskatalysator ist ein Eisenkomplex mit der Formel (III)

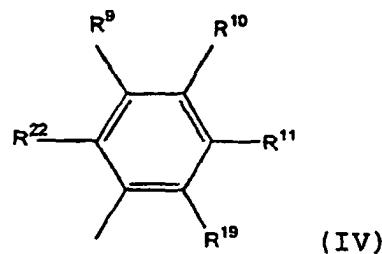


wobei:

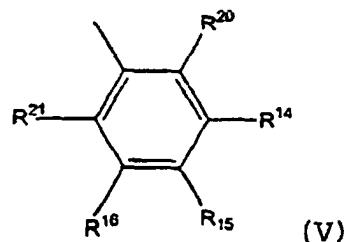
R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten von R^1, R^2 und R^3 zusammen einen Ring bilden können; und

R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl sind.

[0044] In (III) ist R^6 vorzugsweise



und R^7 ist



wobei

R^{20} und R^{22} jeweils unabhängig voneinander Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind;

$R^9, R^{10}, R^{11}, R^{14}, R^{15}$ und R^{16} den oben gegebenen Definitionen entsprechen;

R^{19} und R^{21} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind;

und vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten von $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{19}, R^{20}, R^{21}$ und R^{22} zusammen einen Ring bilden können.

[0045] Man wird feststellen, daß in der allgemeinen Beschreibung (I) und (II) Teilmengen von (III) sind, und daß daher bei der Auswahl von (III) (oder seines Eisenkomplexes) ein Oligomerisationskatalysator nicht als der zweite Polymerisationskatalysator gewählt werden sollte. Brauchbare und bevorzugte Systeme werden beispielsweise in der weiter oben einbezogenen US-A-5955555 sowie in WO99/12981, WO99/46302, WO99/46303, WO99/46304, WO99/46308, WO99/62963, WO00/15646, WO00/24788, WO00/32641 beschrieben (die sämtlich für alle Zwecke im Sinne einer vollständigen Darstellung hieß durch Verweis einbezogen werden), und wegen weiterer Details kann darauf Bezug genommen werden.

[0046] Das Verfahren kann auf irgendeine Weise ausgeführt werden, bei der alle drei (oder mehr, falls vorhanden) Katalysatoren für ihre vorgesehene Anwendung aktiv sind. Wenn zum Beispiel jeder von den Katalysatoren ein Metallhalogenidkomplex ist (oder ein Komplex mit einem anderen Anion X^- , wie z. B. Carboxylat, Acetylacetonat usw.), kann das Verfahren bei einer Temperatur von etwa -100°C bis etwa $+200^\circ\text{C}$, stärker bevorzugt von etwa 0°C bis etwa 100°C , ausgeführt werden.

[0047] Die "reinen" Fe-Komplexe von (I), (II) und (III) können durch die Formeln (I) FeX_n , (II) FeX_n und (III) FeX_n veranschaulicht werden, wobei jedes X ein Anion und n gleich 1, 2 oder 3 ist, so daß die Gesamtzahl negativer Ladungen an den X-Gruppen gleich dem Oxidationszustand des Fe in dem reinen Fe-Komplex ist. Vorzugsweise ist jedes X ein einwertiges Anion, stärker bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt, die aus Halogenid und Carboxylat besteht, und insbesondere ein Halogenid, wie z. B. Chlorid oder Bromid.

[0048] Die verschiedenen Komplexe (wie z. B. die reinen Fe-Komplexe) können an und für sich aktive Katalysatoren sein, oder sie können durch verschiedene Verfahren aktiviert (oder aktiver gemacht) werden, vorzugsweise durch Herstellung in situ durch Kontakt mit einem Katalysatoraktivierungsmittel. Allgemein hat sich gezeigt, daß die aktivsten Katalysatoren diejenigen sind, die mit einem Katalysatoraktivierungsmittel in Kontakt gebracht worden sind.

[0049] Die verschiedenen Komplexe können durch Kontakt mit einer ersten Verbindung W aktiviert werden, die eine neutrale Lewis-Säure ist, die X^- entziehen kann, um WX^- zu bilden, vorausgesetzt, daß das gebildete Anion ein schwach koordinierendes Anion ist; oder eine kationische Lewis- oder Brönsted-Säure, deren Gegenion ein schwach koordinierendes Anion ist.

[0050] In den Fällen, in denen des Fe-Komplex von (I), (II) oder (III) kein Alkyl, Hydrid bzw. keine andere Gruppe enthält, die durch bereits an das Metall gebundenes Ethylen verdrängt werden kann (d. h. X ist kein Alkyl oder Hydrid), kann eine neutrale Lewis-Säure oder eine kationische Lewis- oder Brönsted-Säure gleichfalls alkylieren oder ein Hydrid an das Metall anlagern, d. h. sie veranlaßt, daß eine Alkylgruppe oder ein Hydrid an das Metallatom gebunden wird, oder eine separate Verbindung wird hinzugefügt, um die Alkyl- oder Hydridgruppe anzulagern.

[0051] Eine bevorzugte neutrale Lewis-Säure, die das Metall alkylieren kann, ist eine ausgewählte Alkylaluminiumverbindung, wie z. B. R^{30}_3Al , $\text{R}^{30}_3\text{AlCl}$, $\text{R}^{30}\text{AlCl}_2$ und "R³⁰AlO" (Alkylalumininoxane), wobei R³⁰ ein Alkyl ist, das 1 bis 25 Kohlenstoffatome enthält, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Geeignete Alkylaluminiumverbindungen sind unter anderem Methylalumininoxan (das ein Oligomer mit der allgemeinen Formel $[\text{MeAlO}]_n$ ist), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_3\text{Al}$. Metallhydride, wie z. B. NaBH_4 , können zur Bindung von Hydridgruppen an das Metall M eingesetzt werden.

[0052] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden mindestens zwei Polymere erzeugt, und beide kann man sich als Homopolyethylene vorstellen (wobei angenommen wird, daß bei dem Verfahren keine anderen Olefine eingeführt und copolymerisiert werden). Weitere Olefine, wie z. B. Propylen oder 1-Buten, können gleichfalls wahlweise dem Verfahren hinzugefügt und zu dem Polyethylen mit niedrigerer Dichte copolymerisiert werden, aber diese weiteren Olefine sollten nicht in großem Umfang zu dem Polyethylen mit relativ höherer Dichte (das weniger Verzweigungen enthält) copolymerisiert werden.

[0053] Es versteht sich jedoch, daß (mindestens) eines der erzeugten Polymere, das Polyethylen mit relativ niedrigerer Dichte und/oder mit stärkerer Verzweigung, nicht durch die direkte Polymerisation von Ethylen allein hergestellt wird, sondern durch die Copolymerisation von Ethylen und einem oder mehreren α -Olefinen, die in situ erzeugt werden können und vorzugsweise werden. Dieses Polymer (das erste, dritte und gegebenenfalls fünfte hier beschriebene Polyethylen) enthält gewöhnlich (unter der Annahme, daß dem Verfahren keine anderen Olefine zugesetzt werden) nur Verzweigungen mit der Formel (ausschließlich Endgruppen) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$, wobei n mindestens 1, vorzugsweise 1 bis 100, stärker bevorzugt 1 bis 30 ist, von diesen Verzweigungen pro 1000 Methylenatome. Normalerweise sind in dem Polymer Verzweigungen in einem Bereich von "n" vorhanden. Die Menge dieser Verzweigungen (gemessen durch die Gesamtzahl der Methylgruppen) in dem Polymer liegt vorzugsweise im Bereich von etwa Z bis etwa 200, stärker bevorzugt von etwa 5 bis etwa 175, noch stärker bevorzugt von etwa 10 bis etwa 150, noch stärker bevorzugt von etwa 20 bis etwa 150 und am stärksten bevorzugt von etwa 25 bis 100 Verzweigungen pro 1000 Methylengruppen im Polymer. Wegen des Meßverfahrens (¹³C-NMR) und der Berechnung siehe die weiter oben einbezogene US-A-5880241. Ein weiterer bevorzugter Bereich für diese Verzweigungen beträgt etwa 50 bis etwa 200 Methylgruppen pro 1000 Methylen-Kohlenstoffatome. Gleichfalls bevorzugt ist (entweder allein oder in Kombination mit den anderen, oben erwähnten bevorzugten Merkmalen), daß in den ersten, dritten und fünften Polyethylenen mindestens je 2 Ethyl- und n-Hexyl- oder längere Verzweigungen und mindestens eine n-Butyl-Verzweigung pro 1000 Methylengruppen vorhanden sind, stärker bevorzugt je mindestens 4 Ethyl- und n-Hexyl- oder längere Verzweigungen und mindestens 2 n-Butyl-Verzweigungen pro 1000 Methylengruppen, und am stärksten bevorzugt mindestens je 10 Ethyl- und n-Hexyl- oder längere Verzweigungen und mindestens 5 n-Butyl-Verzweigungen pro 1000 Methylengruppen. Außerdem wird bevorzugt, daß mehr Ethyl-Verzweigungen als Butyl-Verzweigungen vorhanden sind. In einem anderen bevorzugen ersten, dritten oder fünften Polyethylen (allein oder in Kombi-

nation mit irgendeinem der obigen bevorzugten Merkmale), sind vorzugsweise weniger als 2 Methylverzweigungen, stärker bevorzugt weniger als 2 Methylverzweigungen, und besonders bevorzugt weniger als 2 Methylverzweigungen (alle nach der Korrektur bezüglich der Endgruppen) pro 1000 Methylengruppen vorhanden.

[0054] Die anderen erzeugten Polymere, das zweite, vierte oder sechste Polyethylen mit höherer Dichte und/oder niedrigerem Verzweigungsgrad sind vorzugsweise relativ unverzweigt, weisen stärker bevorzugt weniger als 15 Verzweigungen (gemessen durch die Gesamtzahl der Methylgruppen, korrigiert bezüglich der Endgruppen) pro 1000 CH₂-Gruppen auf, noch stärker bevorzugt weniger als 5 Verzweigungen pro 1000 CH₂-Gruppen. Außerdem wird bevorzugt, daß dieses Polymer einen Schmelzpunkt von etwa 115°C oder mehr, stärker bevorzugt etwa 125°C oder mehr, und/oder eine Dichte von etwa 0,93 g/ml oder mehr, stärker bevorzugt von etwa 0,94 g/ml oder mehr aufweist, und/oder daß das stärker verzweigte (erste, dritte oder fünfte) Polyethylen eine Dichte von weniger als 0,93 g/ml, stärker bevorzugt von weniger als etwa 0,92 g/ml aufweist.

[0055] Jede der obigen bevorzugten Beschränkungen für jedes der Polymere kann mit jeder anderen Beschränkung kombiniert werden, solange diese Beschränkungen nicht im Widerspruch zueinander oder zu Beschränkungen für die hierin beschriebenen Gemische stehen. Außerdem versteht es sich, daß Verzweigungen, die eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, aus der Zugabe von Olefinen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen zur Polymerisation gleichfalls in diesen Polyethylenen vorhanden sein können. Diese letzteren Polyethylen sind keine Homopolyethylen, können aber hierin auf andere Weise behandelt werden. Falls vorhanden, sind vorzugsweise weniger als etwa 5 Mol-%, stärker bevorzugt weniger als etwa 2 Mol-%, und am stärksten bevorzugt weniger als etwa 1 Mol-% der copolymerisierten Olefine mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen.

[0056] In dem hierin beschriebenen ersten Polymergemisch liegt das Gewichtsverhältnis der ersten und zweiten Polyethylene vorzugsweise im Bereich von etwa 1:4 bis etwa 2:1, stärker bevorzugt im Bereich von etwa 1:4 bis etwa 1:1, bezogen auf das gemeinsame Gewicht der ersten und zweiten Polyethylene; und/oder das zweite Polyethylen weist einen um mindestens etwa 30°C, stärker bevorzugt um 50°C höheren Schmelzpunkt auf als das erste Polyethylen; und/oder das zweite Polyethylen weist eine um mindestens etwa 100 J/g größere Schmelzwärme als die des ersten Polyethylen auf.

[0057] Die hier beschriebenen ersten bis sechsten Polyethylene sind vorzugsweise Homopolyethylene. Ferner werden bei dem hier beschriebenen Polymerisationsverfahren und bei der Herstellung der hier beschriebenen ersten, zweiten und dritten Polymergemische die Oligomerisation des Ethylen und die durch den ersten und den zweiten Polymerisationskatalysator ausgeführte Polymerisation vorzugsweise im wesentlichen gleichzeitig in dem (den) Reaktor(en) ausgeführt.

[0058] In einem bevorzugten Verfahren werden der Oligomerisationskatalysator und der erste Polymerisationskatalysator auf den gleichen Trägerteilchen getragen, und der zweite Polymerisationskatalysator wird auf anderen Trägerteilchen getragen, wobei jede "Menge" von Trägerteilchen aus den gleichen oder unterschiedlichen Materialien besteht. Bei Anwendung dieses Verfahrens wird die Ausführung des Verfahrens in der Gasphase besonders bevorzugt.

[0059] Bei einem anderen bevorzugten Verfahren werden der Oligomerisationskatalysator, der erste Polymerisationskatalysator und der zweite Polymerisationskatalysator alle auf den gleichen Katalysatorteilchen getragen. Zwar wird die Gasphasenpolymerisation wieder bevorzugt, aber dieses Verfahren kann auch bei der Lösungs- oder Aufschlämmungspolymerisation ausgeführt werden. Der zweite Polymerisationskatalysator weist vorzugsweise eine geringe oder keine Neigung zur Copolymerisation von Ethylen und α-Olefinen auf.

[0060] In einem weiteren bevorzugten Verfahren wird der Prozeß in Lösung oder Aufschlämmung mit einem oder mehreren, vorzugsweise mit allen Katalysatoren ohne Träger ausgeführt. Der zweite Polymerisationskatalysator weist vorzugsweise wieder keine oder geringe Neigung zur Copolymerisation von Ethylen und α-Olefinen auf.

[0061] Bei allen Verfahren weist der zweite Polymerisationskatalysator vorzugsweise eine geringe oder keine Neigung zur Copolymerisation von Ethylen oder α-Olefinen auf.

[0062] Es wird bevorzugt, daß einer oder mehrere Katalysatoren als Komplex mit dem geeigneten Übergangsmetall vorhanden sind, und daß die Anionen für das Übergangsmetall einatomige Anionen sind, wie z. B. Halogenid, besonders Chlorid oder Bromid, Carboxylat, Acetylacetonaat usw. In einem solchen Fall wird, wie oben angedeutet, gewöhnlich ein Cokatalysator oder Aktivierungsmittel benötigt, wie z. B. eine Alkylalumini-

umverbindung. Wenn ein Träger verwendet wird, kann die Alkylaluminiumverbindung auch auf dem Träger vorhanden sein (getragen werden). Es können auch andere Komponenten vorhanden sein, die normalerweise bei der mit einem Übergangsmetallkomplex katalysierten Polymerisation von Ethylen anwesend sind, wie z. B. Wasserstoff zur Regulierung des Molekulargewichts der gebildeten Polymere.

[0063] Die Polymerisationskatalysatorkomponente weist einen Oligomerisationskatalysator und zwei Polymerisationskatalysatoren auf (die chemisch identisch sein können, aber unterschiedliche Polymere erzeugen). Diese Komponente kann ein "einziges" Material sein, d. h. aus Trägerteilchen bestehen, auf denen alle drei Katalysatoren (und zuzüglich wahlweise ein oder mehrere Cokatalysatoren) vorhanden sind, oder sie kann ein Gemisch aus zwei Materialien sein, wie z. B. Trägerteilchen, auf denen der Oligomerisationskatalysator und der erste Polymerisationskatalysator getragen werden, und andere Trägerteilchen, auf denen der zweite Polymerisationskatalysator getragen wird, sowie wahlweise ein oder mehrere Cokatalysatoren, die auf einer oder beiden Teilchengruppen getragen werden. Die Komponente kann eine Lösung oder Aufschämmung aller drei Katalysatoren sein. In diesen Katalysatorkomponenten (und in dem Polymerisations-/Oligomerisationsprozeß) bevorzugte Cokatalysatoren sind Alkylaluminiumverbindungen, und Methylaluminoxan wird besonders bevorzugt.

[0064] Um den Schmelzpunkt, die Schmelzwärme, Verzweigungsgrade und/oder Verzweigungsverteilungen der hierin erzeugten Polymergemische genau zu messen, ist es in vielen Fällen zunächst notwendig, die Polymere in dem Gemisch zu trennen. Dies kann zweckmäßig durch TREF bzw. temperaturerhöhende Elutionsfraktionierung erfolgen, die grundsätzlich Polymere auf der Basis des Schmelzpunkts (der Kristallinität) trennt. Die Fraktionen können durch verschiedene Detektoren quantitativ bestimmt werden, und diese Fraktionen können beispielsweise zur Dichtebestimmung durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC), Kernspinresonanz (NMR) und Gelpermationschromatographie (GPC) erfaßt und analysiert werden. Wenn in einem TREF-Durchgang nicht genügend Polymer aufgefangen wird, können mehrere Durchgänge ausgeführt werden, um genug Polymer für verschiedene gewünschte Analysen zu sammeln. Die Fraktionen für die Zwecke der Bestimmung des Anteils jedes Polymers in dem Gemisch können als Gruppen zusammengefaßt werden; beispielsweise können die beiden Polymere, die eine bimodale Verteilung ergeben, jeweils in mehreren Fraktionen aufgefangen werden, aber diese Fraktionen können in Gruppen zusammengefaßt werden, um beispielsweise zu bestimmen, wie viel von einem höher schmelzenden und einem niedriger schmelzenden Polymer vorhanden ist. Die Form der TREF-Kurve und eine mathematische Modellierung können benutzt werden, um die Anteile jeder Fraktion an überlappenden TREF-Maxima zu bestimmen. Eine Beschreibung des TREF-Verfahrens findet sich in L. Wild, Adv. Polym. Sci., Bd. 98, S. 1–47 (1990); G. Glöckner, J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp., Bd. 45, S. 1 ff. (1990); L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sci., Bd. 45, S. 25 ff. (1990); I. Mingozi et al., J. Polym. Anal. Charact., Bd. 3, S. 293 ff. (1997) und in den ersten 2 Kapiteln in R. A. Petrick et al., Hrsg., Modern Techniques for Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.

[0065] Die Dichte wird nach dem ASTM-Verfahren D1928, Methode C, mit den folgenden Änderungen bestimmt. Mit Polytetrafluorethylen beschichtete Folie wird für die Trennfolien eingesetzt, Zwischenplatten werden nicht verwendet, und die Probe wird 1,5 Minuten auf 180°C erhitzt. Die Schichtstruktur aus Al-Folie und dem Teflon® FEP-Fluoropolymerrahmen wird direkt auf die Platten der heißen Presse aufgelegt. Die Dichte wird unter Anwendung des Verfahrens gemäß ASTM D1505 gemessen. Der Schmelzpunkt und die Schmelzwärme von Polymeren werden unter Anwendung des Verfahrens gemäß ASTM D3417-97 bei der zweiten Erhitzung und unter Anwendung einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 10°C/min gemessen, wobei das Maximum der Schmelzendotherme als Schmelzpunkt genommen wird.

[0066] Die Anzahl der Verzweigungen in einem Polyethylen wird als Gesamtzahl der Methylgruppen pro 1000 Methylen-(CH₂-) Gruppen nach einer Korrektur bezüglich der Endgruppen gemessen (mit anderen Worten, Endgruppen sind in der Summe nicht enthalten). Die Verzweigungsverteilung wird mittels ¹³C NMR gemessen und bezüglich der Endgruppen korrigiert (allerdings werden hierin keine korrigierten Ergebnisse angegeben). Verfahren für diese beiden NMR-Messungen sind in des weiter oben einbezogenen Patentschrift US-A-5880241 zu finden.

[0067] Molekulargewichte werden unter Anwendung der Gelpermationschromatographie unter Verwendung geeigneter Standards gemessen.

[0068] In den Beispielen sind alle Drücke Überdrücke. Es werden die folgenden Abkürzungen benutzt.

ΔH_f-Schmelzwärme

DSC – Differentialscanningkalorimetrie

GC – Gaschromatographie

GPC – Gelpermationschromatographie

MAO – Methylaluminoxan

Me – Methyl

Mw – massegemitteltes Molekulargewicht

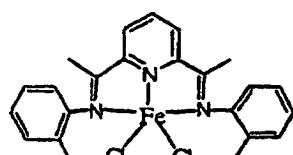
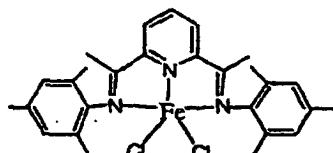
PE -Polyethylen

PDI – massegemitteltes Molekulargewicht/zahlengemitteltes Molekulargewicht

RT – Raumtemperatur

TCE – Trichlorethylen

[0069] In den Beispielen wurden die folgenden Verbindungen verwendet:

**A****B****C**

BEISPIEL 1

[0070] Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren mit Siliciumdioxid als Träger:

[0071] In einem Trockenschrank wurden A (0,1 Gew.-% in Biphenyl, die in Tabelle 1 angegebenen Gewichte sind die Lösungsgewichte), B und/oder C und Methylaluminoxan (0,35 g, 18 Gew.-% in Al, Albamarle) mit Siliciumdioxid als Träger in einem 20 ml-Fläschchen mit 15 ml Toluol vermischt. Das Fläschchen wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Der Feststoff wurde filtriert, mit 3×5 ml Toluol gewaschen und 1 Stunde im Vakuum getrocknet. Dann wurde er in einem Tiefkühlfach in dem Trockenschrank gelagert und am gleichen Tage verwendet. Einzelheiten der Katalysatorkomponenten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

BEISPIELE 2–5 UND VERGLEICHSBEISPIELE A–C

[0072] In einem Trockenschrank wurden auf Träger aufgebrachte Katalysatoren (insgesamt 5,0 mg) in Gas-chromatographie-Fläschchen eingewogen. Sie wurden in einen Mehrröhrenblockreaktor eingebracht (es konnten mehr als eine Polymerisation auf einmal durchgeführt werden). Der Reaktor wurde aus dem Trockenschrank entnommen und mit 1,21 MPa Ethylen gefüllt. Dann wurde der Reaktor 1 Stunde lang unter 1,21 MPa Ethylen in ein Ölbad von 90°C gesetzt. Polymere wurden isoliert, gewogen und dann ohne Reinigung durch ^1H NMR (TCE-d₂, 120°C), GPC und DSC analysiert. Die Ergebnisse der verschiedenen Polymerisationsdurchgänge sind in Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 1

Katalysator	Verbindung(en) und Menge	Menge von A (0,1 Gew.-% in Biphenyl)	MAO auf Siliciumdioxid als Träger (18 Gew.-%)	Toluol (ml)	Verhältnis Al:M:A M=Zr, Fe
I	B, 1,0 mg	0	0,35 g	15	1 000: 1: 0
II	C, 1,2 mg	0	0,35 g	15	1 000: 1: 0
III	B, 1,0 mg	27,3 mg	0,35 g	15	1 000: 1: 0,025
IV	B, 1,0 mg	109,2 mg	0,35 g	15	1 000: 1: 0,1
V	B, 1,0 mg	54,6 mg	0,35 g	15	1000: 1Zr,

TABELLE 2

Beispiel	Katalysator(en) und Menge	PE-Ausbeute (g)	TON*	Anzahl Me/1000 CH ₂	Mw/PDI	Schmelzpunkt [°C/ΔH _f (J/g)]
2	I, 2,5 mg IV, 2,5 mg	0,175	180 000	21	198 985/5,1	116/106,0
3	II, 2,5 mg IV, 2,5 mg	0,340	350 000	25	124 009/5,2	132/101,8
4	III, 2,5 mg IV, 2,5 mg	0,389	400 000	26	183 845/5,2	119**/100,4
5	V, 5 mg	0,417	440 000	23	169 050/7,3	116**/98,6
A	II, 5 mg	0,243	270 000	2	147 758/7,9	133/212,5
B	III, 5 mg	0,351	370 000	14	222 394/4,4	117/105,7
C	IV, 5 mg	0,125	120 000	59	50 342/26,2	124/17,2

* Mol Ethylen/Mol Katalysator(en) · Stunde

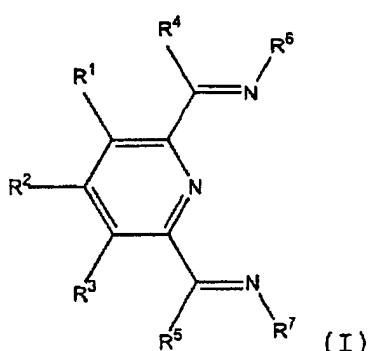
** großer Absatz

Patentansprüche

1. Polymerisationskatalysatorkomponente, die aufweist:

- (a) einen Oligomerisationskatalysator, der Ethylen zu einem oder mehreren α-Olefinen mit der Formel H₂C=CHR¹⁸ oligomerisiert, wobei R¹⁸ ein Alkyl ist, das eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält;
- (b) einen ersten Polymerisationskatalysator, der imstande ist, Ethylen und ein oder mehrere α-Olefine mit der Formel H₂C=CHR¹⁸ zu copolymerisieren; und
- (c) einen zweiten Polymerisationskatalysator, der sich chemisch von dem ersten aktiven Polymerisationskatalysator unterscheidet und Ethylen polymerisieren kann, aber nicht ohne weiteres Ethylen und α-Olefine copolymerisiert.

2. Polymerisationskatalysatorkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ethylen-Oligomerisationskatalysator ein Fe-Komplex eines Liganden mit der allgemeinen Formel (I) ist,



wobei

R¹, R² und R³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten unter R¹, R² und R³ zusammengenommen einen Ring bilden können;

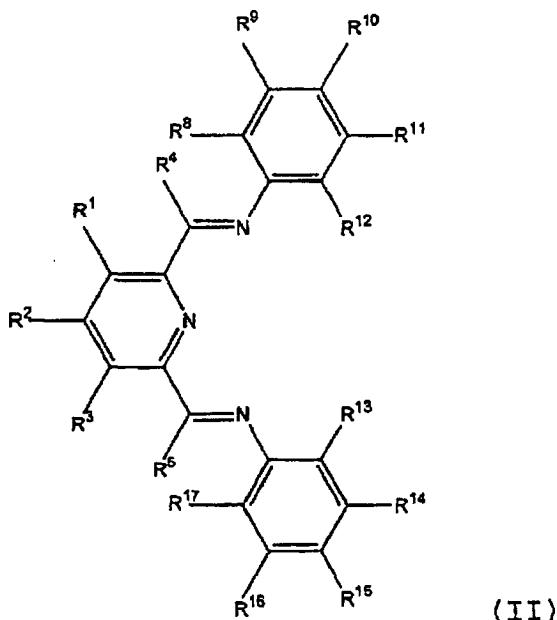
R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind;

R⁶ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander ein Aryl oder substituiertes Aryl mit einem ersten, an den Iminstickstoff gebundenen Ringatom sind, vorausgesetzt, daß

in R⁶ ein zweites, dem ersten Ringatom benachbartes Ringatom an ein Halogen, eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist; und

ferner vorausgesetzt, daß, wenn in R⁶ das zweite Ringatom an ein Halogen oder eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, keins, eins oder zwei von den anderen Ringatomen in R⁶ und R⁷, die dem ersten Ringatom benachbart sind, an ein Halogen oder eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden sind, wobei die übrigen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatome an ein Wasserstoffatom gebunden sind; oder wenn in R⁶ das zweite Ringatom an eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, keins, eins oder zwei von den anderen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatomen in R⁶ und R⁷ an ein Halogen, eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden sind, wobei die übrigen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatome an ein Wasserstoffatom gebunden sind; oder wenn in R⁶ das zweite Ringatom an eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, keins oder eins von den anderen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatomen in R⁶ und R⁷ an eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, wobei die übrigen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatome an ein Wasserstoffatom gebunden sind.

3. Polymerisationskatalysatorkomponente nach Anspruch 2, wobei der Ethylen-Oligomerisationskatalysator ein Fe-Komplex eines Liganden mit der allgemeinen Formel (II) ist:



wobei

die Komponenten R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl und einer inerten funktionellen Gruppe besteht; und

R⁸ eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe ist; vorausgesetzt, daß

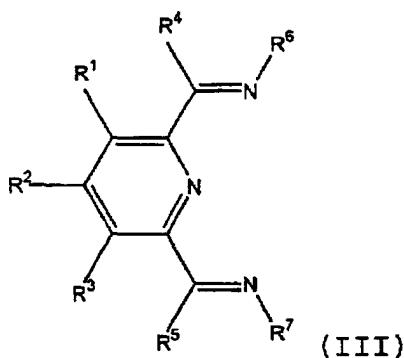
wenn R⁸ eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe ist, keine, eine oder zwei von den Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ unabhängig voneinander eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine inerte funktionelle Gruppe oder eine tertiäre Trihalogenkohlenwasserstoffgruppe sind und die übrigen Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ Wasserstoff sind;

wenn R⁸ eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe ist, keine oder eine der Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine tertiäre Trihalogenkohlenwasserstoffgruppe oder eine inerte funktionelle Gruppe sind und die übrigen Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ Wasserstoff sind;

wenn R⁸ eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe ist, alle Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ Wasserstoff sind; irgend zwei einander benachbarte Komponenten R¹, R² und R³ zusammengenommen einen Ring bilden können; und

irgend zwei einander benachbarte Komponenten R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ zusammengenommen einen Ring bilden können.

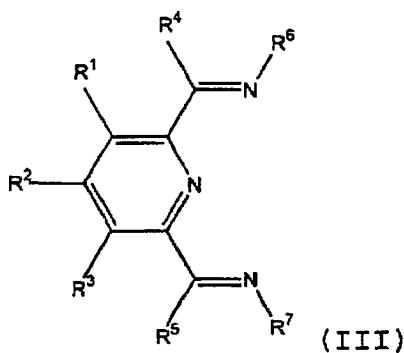
4. Polymerisationskatalysatorkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite aktive Polymerisationskatalysator ein Fe-Komplex eines Liganden mit der allgemeinen Formel (III) ist:



wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten R^1 , R^2 und R^3 zusammengenommen einen Ring bilden können; und wobei R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl sind.

5. Polymerisationskatalysatorkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Polymerisationskatalysator ein Katalysator vom Metallocen-Typ ist.

6. Polymerisationskatalysatorkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Polymerisationskatalysator ein Katalysator vom Metallocen-Typ ist und der zweite aktive Polymerisationskatalysator ein Fe-Komplex eines Liganden mit der allgemeinen Formel (III) ist:



wobei

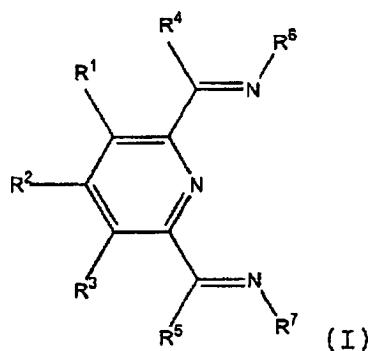
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten R^1 , R^2 und R^3 zusammengenommen einen Ring bilden können; und R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl sind.

7. Polymerisationskatalysatorkomponente nach einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner (d) einen oder mehrere Katalysatorträger aufweist, auf die einer oder mehrere der Katalysatoren (a), (b) und/oder (c) aufgebracht sind.

8. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von zwei oder mehr Polyethylenen, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren den Schritt aufweist, in dem die folgenden Substanzen in Kontakt miteinander gebracht werden:

- (1) Ethylen;
- (2) ein aktiver Ethylen-Oligomerisationskatalysator unter geeigneten Bedingungen für die Oligomerisation zu mindest eines Teils des Ethylens zu einem oder mehreren α -Olefinen mit der allgemeinen Formel $H_2C=CHR^{18}$, wobei R^{18} ein Alkyl ist, das eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält;
- (3) ein erster aktiver Polymerisationskatalysator unter geeigneten Bedingungen für die Copolymerisation von Ethylen und den durch den aktiven Ethylen-Oligomerisationskatalysator erzeugten α -Olefinen; und
- (4) ein zweiter aktiver Polymerisationskatalysator, der sich chemisch von dem ersten aktiven Polymerisationskatalysator unterscheidet, unter geeigneten Bedingungen für die Ethylenpolymerisation, aber nicht ohne weiteres für die Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der aktive Ethylen-Oligomerisationskatalysator ein Fe-Komplex eines Liganden mit der allgemeinen Formel (I) ist:



wobei

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten R^1 , R^2 und R^3 zusammengenommen einen Ring bilden können;

R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind;

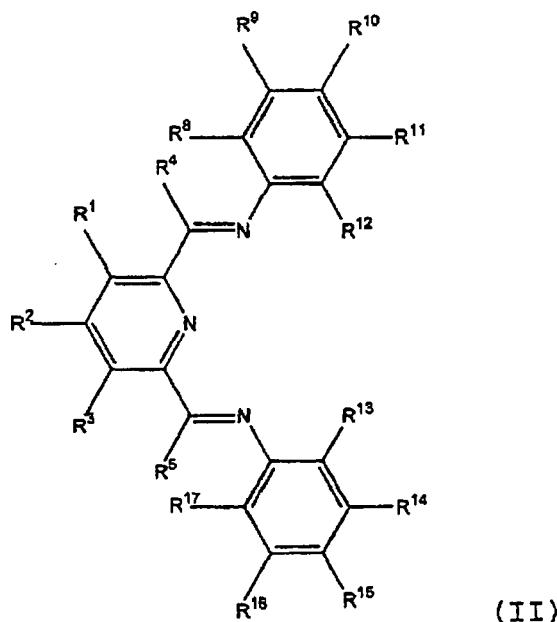
R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander ein Aryl oder substituiertes Aryl mit einem ersten, an den Iminstickstoff gebundenen Ringatom sind,

vorausgesetzt, daß

in R^6 ein zweites, dem ersten Ringatom benachbartes Ringatom an ein Halogen, eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist;

und ferner vorausgesetzt, daß, wenn in R^6 das zweite Ringatom an ein Halogen oder eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, keins, eins oder zwei von den anderen Ringatomen in R^6 und R^7 , die dem ersten Ringatom benachbart sind, an ein Halogen oder eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden sind, wobei die übrigen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatome an ein Wasserstoffatom gebunden sind; oder wenn in R^6 das zweite Ringatom an eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, keins, eins oder zwei von den anderen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatomen in R^6 und R^7 an ein Halogen, eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden sind, wobei die übrigen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatome an ein Wasserstoffatom gebunden sind; oder wenn in R^6 das zweite Ringatom an eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, keins oder eins von den anderen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatomen in R^6 und R^7 an eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, wobei die übrigen, dem ersten Ringatom benachbarten Ringatome an ein Wasserstoffatom gebunden sind.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der aktive Ethylen-Oligomerisationskatalysator ein Fe-Komplex eines Liganden mit der allgemeinen Formel (II) ist:



wobei

die Komponenten R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl und einer inerten funktionellen Gruppe besteht; und

R⁸ eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe ist;

vorausgesetzt, daß

wenn R⁸ eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe ist, keine, eine oder zwei von den Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ unabhängig voneinander eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine neutrale funktionelle Gruppe oder eine tertiäre Trihalogenkohlenwasserstoffgruppe sind und die übrigen Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ Wasserstoff sind;

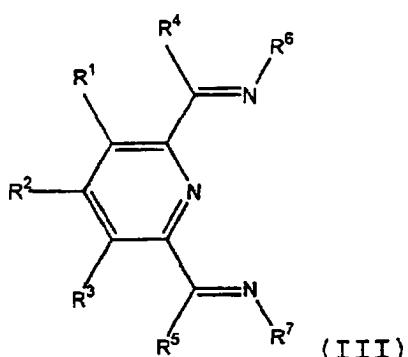
wenn R⁸ eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe ist, keine oder eine der Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ eine primäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenwasserstoffgruppe, eine tertiäre Trihalogenkohlenwasserstoffgruppe oder eine neutrale funktionelle Gruppe sind und die übrigen Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ Wasserstoff sind;

wenn R⁸ eine tertiäre Kohlenwasserstoffgruppe ist, alle Komponenten R¹², R¹³ und R¹⁷ Wasserstoff sind; irgend zwei einander benachbarte Komponenten R¹, R² und R³ zusammengenommen einen Ring bilden können; und

irgende zwei einander benachbarte Komponenten R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ zusammengenommen einen Ring bilden können.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sich der zweite aktive Polymerisationskatalysator chemisch von dem ersten aktiven Polymerisationskatalysator unterscheidet und eine geringe oder gar keine Neigung zur Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen aufweist.

12. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite aktive Polymerisationskatalysator ein Fe-Komplex eines Liganden mit der allgemeinen Formel (III) ist:



wobei

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine neutrale funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten R¹, R² und R³ zusammengenommen einen Ring bilden können; und

R⁶ und R⁷ Aryl oder substituiertes Aryl sind.

13. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Polymerisationskatalysator ein Katalysator vom Metallocen-Typ ist.

14. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Oligomerisationskatalysator, der erste Polymerisationskatalysator und der zweite Polymerisationskatalysator auf Träger aufgebracht sind.

15. Verfahren nach Anspruch 14, das in der Gasphase ausgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die in einem der Ansprüche 1–6 dargestellte Polymerisationskatalysatorkomponente verwendet wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8–15, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyethylene Homopolyethylene sind.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyethylene Homopolyethylene sind.

19. Polymergemisch, das aufweist:

- (a) ein erstes Polyethylen, das mindestens drei verschiedene Verzweigungen mit der Formel $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ enthält, wobei n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist, und
- (b) ein zweites, vom ersten Polyethylen verschiedenes Polyethylen in einem Gewichtsverhältnis von 1:4 bis 4:1, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und des zweiten Polyethylens, vorausgesetzt, daß das zweite Polyethylen einen um mindestens 20°C höheren Schmelzpunkt aufweist als das erste Polyethylen, oder daß das zweite Polyethylen eine um mindestens 50 J/g höhere Schmelzwärme aufweist als das erste Polyethylen, oder beides.

20. Polymergemisch nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das erste und das zweite Polyethylen Homopolyethylen sind.

21. Polymergemisch nach Anspruch 19, das aufweist:

- (a) ein drittes Polyethylen mit einer Dichte von weniger als 0,93 g/ml, das mindestens 2 Ethylverzweigungen, mindestens 2 Hexyl- oder längere Verzweigungen und mindestens eine Butylverzweigung pro 1000 Methylengruppen enthält, und vorausgesetzt daß das dritte Polyethylen weniger als 5 Methylverzweigungen pro 1000 Methylengruppen aufweist; und
- (b) ein vierter Polyethylen, das eine Dichte von 0,93 g/ml oder mehr aufweist.

22. Polymergemisch nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das dritte und das vierte Polyethylen Homopolyethylen sind.

23. Polymergemisch nach Anspruch 21, das aufweist:

- (a) ein fünftes Polyethylen, das 20 bis 150 Verzweigungen mit der Formel $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ pro 1000 Methylengruppen enthält, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, vorausgesetzt, daß das fünfte Polyethylen weniger als 20 Methylverzweigungen pro 1000 Methylengruppen aufweist; und
- (b) ein sechstes Polyethylen, das sich von dem fünften Polyethylen unterscheidet und eine Dichte von etwa 0,93 g/ml oder mehr aufweist.

24. Polymergemisch nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das fünfte und das sechste Polyethylen Homopolyethylen sind.

25. Polymergemisch nach einem der Ansprüche 19–24, herstellbar nach dem in Anspruch 8 dargestellten Verfahren.

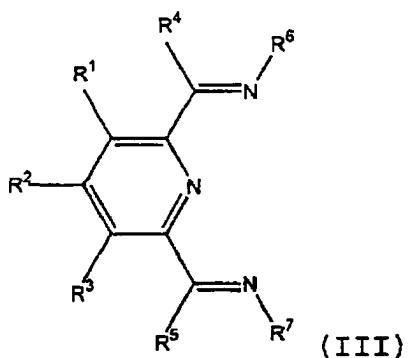
26. Verfahren zur Erzeugung eines Gemisches von zwei oder mehr Polyethylenen, das den Schritt aufweist, in dem die folgenden Substanzen in Kontakt miteinander gebracht werden:

- (1) Ethylen;
- (2) ein oder mehrere α -Olefine mit der allgemeinen Formel $\text{R}^{18}\text{CH}=\text{CH}_2$, wobei R^{18} ein Alkyl ist, wobei R^{18} eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweist;
- (3) ein erster aktiver Polymerisationskatalysator unter geeigneten Bedingungen für die Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen mit der allgemeinen Formel $\text{R}^{18}\text{CH}=\text{CH}_2$; und
- (4) ein zweiter aktiver Polymerisationskatalysator, der sich chemisch von dem ersten aktiven Polymerisationskatalysator unterscheidet, unter geeigneten Bedingungen für die Ethylenpolymerisation, aber nicht ohne weiteres für die Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen.

27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei eine Reihe von α -Olefinen mit der Formel $\text{R}^{18}\text{CH}=\text{CH}_2$ vorhanden sind.

28. Verfahren nach Anspruch 26 oder Anspruch 27, wobei der zweite aktive Polymerisationskatalysator sich chemisch von dem ersten aktiven Polymerisationskatalysator unterscheidet und eine geringe oder keine Neigung zur Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen aufweist.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 28, wobei der zweite aktive Polymerisationskatalysator ein Fe-Komplex eines Liganden mit der allgemeinen Formel (III) ist:



wobei

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei einander benachbarte Komponenten R^1 , R^2 und R^3 zusammengenommen einen Ring bilden können; und

wobei R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl sind.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 29, wobei der erste Polymerisationskatalysator ein Katalysator vom Metallocen-Typ ist.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 30, wobei der erste Polymerisationskatalysator und der zweite Polymerisationskatalysator auf Träger aufgebracht sind.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 31, das in der Gasphase ausgeführt wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 32, wobei der erste und der zweite Polymerisationskatalysator beide Metallocene sind.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 33, das ferner mindestens ein α -Olefin aufweist, in dem R^{18} eine ungerade Anzahl Kohlenstoffatome enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen