



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 25 114 T2 2005.10.27

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 064 311 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 25 114.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/04750

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 909 821.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/045041

(86) PCT-Anmeldetag: 03.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 10.09.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 03.01.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 04.05.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27.10.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08F 10/02  
C08F 4/643

(30) Unionspriorität:

76712 P 04.03.1998 US

76841 P 04.03.1998 US

87446 P 01.06.1998 US

87445 P 01.06.1998 US

87447 P 01.06.1998 US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

CROWTHER, J., Donna, Baytown, US; FOLIE, J.,  
Bernard, B-1380 Lasne, BE; WALZER, F. Jr., John,  
Seabrook, US; SCHIFFINO, S., Rinaldo,  
Wilmington, US

(73) Patentinhaber:

ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,  
US

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN BEI HOHEN TEMPERATUREN

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**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft Hochtemperatur-Olefinpolymerisationsverfahren unter Verwendung von Hafnocenkatalysatorverbindungen mit nicht-koordinierenden Anionen.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Olefinpolymere, die Ethylen und mindestens ein oder mehrere  $\alpha$ -Olefin(e) und gegebenenfalls ein oder mehrere Diolefine enthalten, bilden ein großes Segment von Polyolefinpolymeren und werden hier der Bequemlichkeit halber als "Ethylencopolymere" bezeichnet. Solche Polymere liegen im Bereich von kristallinen Polyethylencopolymeren bis zu größtenteils amorphen Elastomeren mit einem neuen Bereich der semikristallinen "Plastomere" dazwischen. Insbesondere Ethylencopolymerplastomere entwickeln sich zu einer durchaus etablierten Klasse industrieller Polymere mit einer Vielfalt von Verwendungen, die mit ihren einzigartigen Eigenschaften verbunden sind, wie elastomeren Eigenschaften und ihrer thermooxidativen Stabilität. Die Verwendungen der Plastomere schließen allgemeine thermoplastische Olefine, Folien, Draht- und Kabelbeschichtungen, Polymermodifikation (durch Einschluss in Gemische mit anderen Polyolefinen), Spritzgießen, Schäume, Fußbekleidung, Folienmaterial, funktionalisierte Polymere (wie durch freiradikalische Ppropfaddition polärer Monomere) und Komponenten in Klebstoff und Siegelungsverbindungen ein.

**[0003]** Kommerziell hergestellte Ethylencopolymerne sind traditionell durch Ziegler-Natta-Polymerisation mit Katalysatorsystemen hergestellt worden, die größtenteils auf Vanadium oder Titan basierten. Neuere Metallocenkatalysatorverbindungen haben aufgrund ihres leichten Einbaus von größeren Monomeren und potentiellen Anstiegen der Polymerisationsaktivitäten die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. US-A-5 324 800 beschreibt Metallocene mit substituierten und unsubstituierten Cyclopentadienylliganden, die zur Herstellung von Olefinpolymeren mit hohem Molekulargewicht einschließlich linearen Copolymeren mit niedriger Dichte von Ethylen mit geringen Mengen  $\alpha$ -Olefin geeignet sind.

**[0004]** Es sind nicht-koordinierende Anionen bekannt, die als Katalysatorkomponenten mit solchen Metallocenen brauchbar sind. Der Begriff "nicht-koordinierendes Anion" ist auf dem Sektor der Olefinpolymerisation sowohl bei Koordinations- als auch bei Insertionspolymerisation und carbokationischer Polymerisation nun ein anerkannter Begriff. Die nicht-koordinierenden Anionen wirken als elektronisch stabilisierende Cokatalysatoren oder Gegenionen für kationische Metallocene, die für die Olefinpolymerisation aktiv sind. Der Begriff "nicht-koordinierendes Anion" wie hier und in den Referenzen verwendet gilt sowohl für nicht-koordinierende Anionen als auch für schwach koordinierende Anionen, die nicht so stark mit dem kationischen Komplex koordiniert sind, so dass sie gegenüber Ersetzen durch olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Monomere an der Insertionsstelle labil sind. US-A-5 198 401 beschreibt ein bevorzugtes nicht-koordinierendes Anion, Tetra(perfluorophenyl) bor  $[B(pfp)_4]^-$  oder  $[B(C_6F_5)_4]^-$ , wobei die perfluorinierten Phenylliganden an dem Bor das Gegenion labil und stabil gegenüber potentiell nachteiligen Reaktionen mit den Metallkationkomplexen machen. Andere Arylreste werden zusätzlich zu den Phenylresten als geeignet bezeichnet, Naphthyl und Anthracenyl sind aufgeführt. In einer verwandten europäischen Anmeldung EP-A-0 277 004 werden mit Anion liefernden Katalysatorvorläuferkomponenten aktivierte Hafnocene als bevorzugt für Produkte mit hohem Molekulargewicht und für erhöhten Einbau von Olefinen und Diolefincmonomeren mit Ethylen bezeichnet.

**[0005]** US-A-5 296 433 lehrt die Brauchbarkeit von Borkomplexen, die Tris(pentafluorophenyl)boran und spezielle Komplexierungsverbindungen enthalten. Es wird gesagt, dass diese Komplexe Polymere mit höherem Molekulargewicht ermöglichen, wenn sie mit Metallocenen für die Olefinpolymerisation verwendet werden, da die Komplexe in Monomer oder Monomerlösungen besser löslich sind. Insbesondere Fluorenylliganden an den Metallocenen werden als besonders brauchbar für kautschukartige Polyolefine mit hohem Molekulargewicht bezeichnet, wie aus dem Polymerisationsgrad von Poly-l-hexen mit  $[(\text{Fluorenyl})_2\text{ZrMe}]^+[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  in Tabelle 1 zu beobachten ist. WO 97/29845 beschreibt die Herstellung der Organo-Lewis-Säure Perfluorbibiphenylboran und dessen Verwendung zur Herstellung und Stabilisierung aktiver Olefinpolymerisationskatalysatoren. Diese Cokatalysatoren werden als weniger koordinierend als Tris(perfluorophenyl)boran,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  beschrieben und sollen in der Lage sein, höhere katalytische Aktivitäten zu liefern. Die generische Beschreibung der geeigneten Cokatalysatoren gemäß der Anmeldung schließen jene mit der Formel  $\text{BR}'\text{R}''$  ein, wobei B Bor ist, R' fluoriniertes Biphenyl ist und R'' mindestens eine fluorinierte Phenyl-, Biphenyl- oder andere polycyclische Gruppe wiedergibt, wie Naphthyl, Anthryl oder Fluorenyl. Diese cyclischen Gruppen an den Phenylliganden werden als in jeder der ortho-, meta- oder para-Position geeignet bezeichnet, in den Arbeitsbeispielen werden jedoch nur Beispiele mit der ortho-Position gegeben.

**[0006]** Die Nützlichkeit von ionischen Katalysatoren auf Metallocenbasis bei der Hochtemperatur-Olefinpolymerisation ist in US-A-5 408 017, EP-A-0 612 768, WO 96/33227 und WO 97/22635 beschrieben. Jede Schrift spricht geeignete Metallocenkatalysatoren für Hochdruckverfahren für die Olefincopolymerisation an. Ethylen/α-Olefin-Copolymere mit hohem Molekulargewicht sind ein Problem der EP-A-0 612 768 und werden durch Katalysatorsysteme auf Basis von Bis(cyclopentadienyl/indenyl/fluorenyl)hafnocenen gelöst, die mit einer Alkaliumverbindung und einer ionisierenden ionischen Verbindung kombiniert werden, die ein nicht-koordinierendes Anion liefert.

**[0007]** Wie bereits beschrieben ist bei der Hochtemperaturpolymerisation, insbesondere wenn ein erheblicher Gehalt an Comonomereinbau in Ethylenpolymere angestrebt wird, eine beobachtete Abnahme des Molekulargewichts oder ein Anstieg des Schmelzindex ein bekanntes Problem. Hoherwünscht sind Mittel zum Aufrechterhalten hoher Molekulargewichte oder niedrigem MI in Ethylenpolymeren mit niedriger Dichte (hoher Comonomergehalt), während mit wirtschaftlich bevorzugten hohen Polymerisationsreaktionstemperaturen und hohen Polymerproduktionsraten gearbeitet wird.

#### OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

**[0008]** Die Erfindung spricht somit verbrückte Hafnocenkatalysatorkomplexe an, die nicht-koordinierende Anionen enthalten, die unter Hochtemperatur-Olefinpolymerisationsverfahren überraschend stabil sind, so dass Olefincopolymere mit erheblicher Menge an eingebautem Comonomer mit unerwartet hohen Molekulargewichten hergestellt werden können. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Polymerisationsverfahren für Ethylenpolymere mit einer Dichte von 0,87 bis 0,930, bei dem unter homogenen Polymerisationsbedingungen bei einer Reaktionstemperatur von 140°C bis 220°C oder darüber Ethylen und ein oder mehrere Comonomere, die zur Insertionspolymerisation in der Lage sind, mit einem Hafnocenkatalysatorkomplex in Kontakt gebracht werden, der von A) organometallischer Biscyclopentadienyl-Hafnium-Verbindung mit i) mindestens einem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden oder mit aromatischem kondensierten Ring substituierten Cyclopentadienylliganden, ii) einem mit aromatischem kondensierten Ring substituierten Cyclopentadienylliganden iii) und kovalenter Brücke, die die beiden Cyclopentadienylliganden verbindet, wobei die Brücke ein einziges Kohlenstoff- oder Siliciumatom enthält, und B) einer aktivierender Cokatalysator-, ionischen Vorläuferverbindung abgeleitet ist, die ein halogeniertes tetraarylsubstituiertes Anion der Gruppe 13 enthält, wobei jeder Arylsubstituent mindestens zwei cyclische aromatische Ringe enthält.

#### BESTE AUSFÜHRUNGSFORM UND BEISPIELE DER ERFINDUNG

**[0009]** Die erfindungsgemäßen verbrückten Hafniumverbindungen schließen jene mit einem substituierten oder unsubstituierten Kohlenstoff- oder substituiertem Siliciumatom ein, das zwei Cyclopentadienyl- (Cp)-Liganden der Hafniummetallzentren verbrückt, wobei der mit aromatischem kondensierten Ring substituierte Cyclopentadienylligand oder die mit aromatischem kondensierten Ring substituierten Cyclopentadienylliganden gegebenenfalls Substituenten an den aromatischen Nicht-Cyclopentadienylringen ausgewählt aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffsilylsubstituenten enthalten. Substituenten schließen in der Regel eine oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffsilylgruppen ausgewählt aus linearen, verzweigten, cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder kombinierten Gruppen in Form von kondensierter Ring- oder seitenständiger Anordnung ein. Beispiele schließen Methyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Neopentyl, Phenyl und Benzyl ein. Für die Zwecke dieser Anmeldung soll der Begriff "Kohlenwasserstoff" oder "Kohlenwasserstoff(rest)" jene Verbindungen oder Gruppen einschließen, die vorwiegend Kohlenwasserstoffcharakteristika haben, aber gegebenenfalls nicht mehr als etwa 10 Mol.% von Kohlenstoff verschiedene polare Atome enthalten, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor. Beispielhaft für "Kohlenwasserstoffsilyl" ist Trimethylsilyl, jedoch nicht darauf begrenzt. In ähnlicher Weise wird die Verwendung von heteroatomhaltigen Cyclopentadienylringen oder kondensiertem Ring, bei dem ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom der Gruppe 14 oder 15 eines der Ringkohlenstoffatome in dem Cp-Ring oder in kondensierten Ringen ersetzt, für diese Schrift als von den Begriffen "cyclopentadienyl", "Indenyl" und "Fluorenyl" erfasst angesehen werden.

**[0010]** Spezifische verbrückte Hafniumkatalysatoren schließen jene ein, die abgeleitet sind von (1) Komplexen auf Indenylbasis, wie dem rac- oder meso-Isomer oder Mischungen von Dimethylsilylbis(indenyl)hafnium-dimethyl, Dimethylsilylbis(2-methylin- denyl)hafniumdimethyl, Dimethylsilylbis(2-propylindenyl)hafniumdimethyl, Dimethylsilylbis(4-methyl,2-phenylindenyl)hafniumdimethyl oder Methylen(indenyl)(2,7-di-tert.-butylfluorenyl)hafniumdimethyl und Diphenylmethylen(indenyl)(2,7-bis-tert.-butylfluorenyl)hafniumdibenzyl, und (2) Komplexen auf Fluorenylbasis, wie Dibutylsilyl(fluorenyl)(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl, Dimethylsilyl(indenyl)(fluorenyl)hafniumdihydrid, i-Propyl(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl, Dinaphthylmethyl-

len(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl, Diphenylmethylen(2,7-di-tert.-butyl,5-methylfluorenyl)(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl, Diphenylmethylen(2,7-di-para-n-butylfluorenyl)(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(2,7-dimethylfluorenyl)hafniumdimethyl, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(2,7-di-tert.-butylfluorenyl)hafniumdimethyl, Methylen(2,7-di-tert.-butylfluorenyl)(fluorenyl)-hafniumdimethyl, Diphenylmethylen(2,7-di-tert.-butylfluoren-yl)(fluorenyl)hafniumdimethyl, Methylenbis(fluorenyl)hafniumdimethyl oder Methylphenylmethylenbis(fluorenyl)hafniumdimethyl. Es ist gefunden worden, dass die asymmetrischen, verbrückten Verbindungen, wie die oben aufgeführten, erfindungsgemäß besonders brauchbar sind.

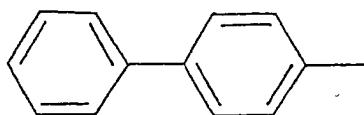
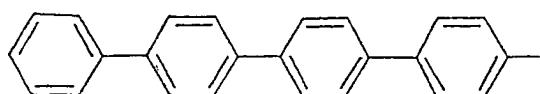
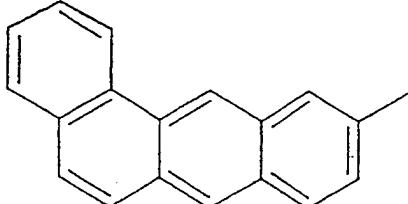
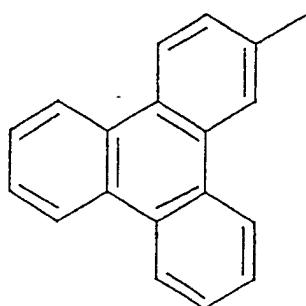
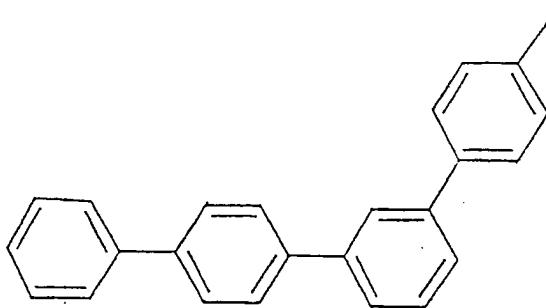
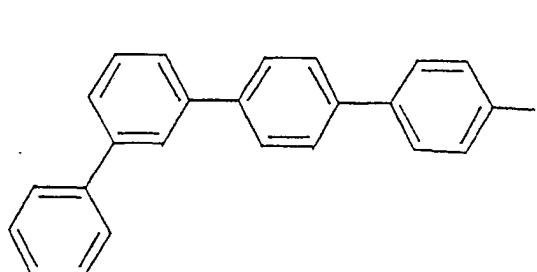
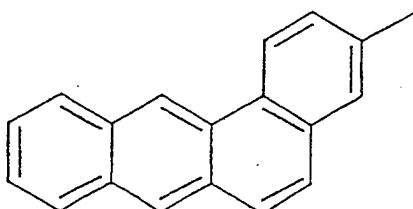
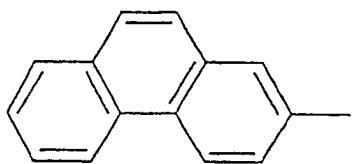
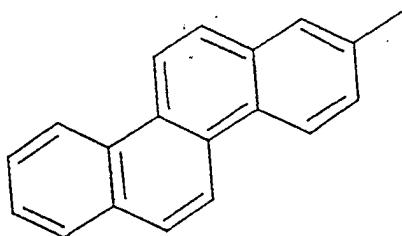
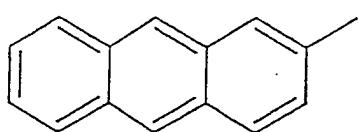
**[0011]** Bei den verbrückten Hafniumverbindungen ist das Erhöhen des Substitutionsgrads an dem mit aromatischem kondensierten Ring substituierten Liganden besonders wirksam für erhöhtes Molekulargewicht, ebenso wie die Verwendung kovalenter Brücken zwischen den Cyclopentadienylliganden mit einer substituierten oder unsubstituierten Kohlenstoffatom (-CH<sub>2</sub>- oder -CHR- oder -CR<sub>2</sub>-) oder substituierten Silylen- (-SiR<sub>2</sub>-)-Brückeneinheit, wobei jedes R der gleiche oder ein anderer C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffsubstituent sein kann, oder wobei die beiden R kovalent unter Bildung einer cyclischen Struktur verbunden sein können. Die Substitution an den Indenyl-, Fluorenyl- oder Azulenylresten in den Hafniumverbindungen umfasst im Allgemeinen zwei oder mehr C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffsubstituenten an einem sechsgliedrigen kondensierten Ring wie oben definiert.

**[0012]** Der Begriff "Cyclopentadienyl" bezieht sich auf einen 5-gliedrigen Ring mit delokalisierte Bindung innerhalb des Rings, der typischerweise mittels  $\eta^5$ -Bindungen an M gebunden ist, wobei Kohlenstoff in der Regel die überwiegende Zahl der Positionen des fünfgliedrigen Rings besetzt.

**[0013]** Die in WO 96/33227, WO 97/22635 und EP-A-0 612 768 beschriebenen verbrückten Hafnocene sind auch geeignet.

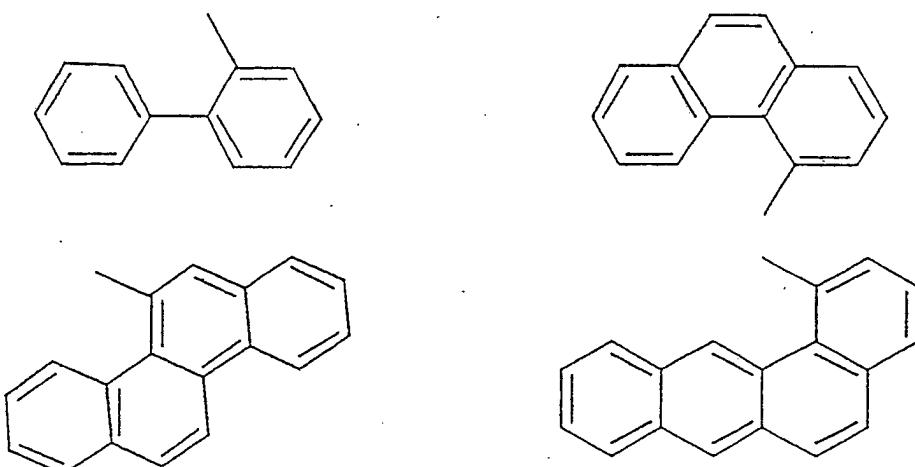
**[0014]** Die erfindungsgemäße aktivierender Cokatalysator-, ionische Vorläuferverbindung enthält anionische Komplexe von Element der Gruppe 13 mit vier halogenierten aromatischen Liganden, die in der Regel sterisch anspruchsvoller als substituierte Tetraphenylborerverbindung in den Beispielen des angegebenen Standes der Technik sind. Diese erfindungsgemäßen aromatischen Liganden sind aus polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und aromatischen Ringstrukturen zusammengesetzt, bei denen zwei oder mehrere Ringe (oder kondensierte Ringsysteme) direkt aneinander oder miteinander verbunden sind. Diese Liganden, die gleich oder unterschiedlich sein können, sind kovalent direkt an das Metall/Metalloidzentrum gebunden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Arylgruppen des anionischen Komplexes mit dem Element der Gruppe 13 mit halogeniertem Tetraaryl mindestens einen kondensierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff oder seitenständigen aromatischen Ring. Beispielhaft sind Indenyl-, Naphthyl-, Anthracyl-, Heptalenyl- und Biphenylliganden. Die Anzahl der kondensierten aromatischen Ringe ist unbedeutend, solange die Ringverbindungsstellen und insbesondere das Atom, das als Verbindungspunkt zu dem Zentrum aus Element der Gruppe 13 gewählt ist, eine im Wesentlichen tetraedrische Struktur zulassen. Geeignete Liganden schließen somit beispielsweise die nachfolgend Dargestellten ein, wobei die offene Bindung an das Atom der Gruppe 13 erfolgt. Hinsichtlich weiterer Ligandenauswahl siehe auch die Beispiele für polycyclische Verbindungen in der Literatur, z. B. Nomenclature of Organic Compounds, Kapitel 4 bis 5 (ACS, 1974).

I

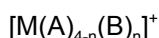


**[0015]** Die Wahl des Ligandenverbindungspunkts ist besonders wichtig. Substituenten oder Ringverbindungsstellen ortho zu dem Ligandenverbindungspunkt stellen einen derartigen sterischen Raumbedarf dar, dass die Annahme einer im Wesentlichen tetraedrischen Geometrie größtenteils ausgeschlossen ist. Beispiele für unerwünschte Verbindungspunkte sind nachfolgend abgebildet.

## II



**[0016]** Geeignete Komplexe der Gruppe 13 mit gemischtem Liganden können kondensierte Ringe oder Ringstrukturen mit ortho-Substituenten oder Ringverbindungsstellen einschließen, solange diese Liganden zwei an der Zahl nicht überschreiten. Somit sind in der Regel Anionen der Gruppe 13 mit einem oder zwei gehinderten kondensierten Ringaromaten mit drei oder zwei ungehinderten Liganden geeignet, wobei gehinderte Aromaten jene mit ortho-Substituenten oder Ringverbindungsstellen (Darstellung II) sind und ungehinderte jene ohne (Darstellung I) sind. Tris(perfluorphenyl)(perfluoranthracyl)borat ist ein beispielhafter Komplex. In diesem Komplex ist der Anthracetylligand ein gehinderter kondensierter Ring mit ortho-Substituenten, seine Verwendung mit drei ungehinderten Phenylliganden ermöglicht dem Komplex jedoch die Annahme einer tetraedrischen Struktur. Allgemein gesagt entsprechen die erfindungsgemäß brauchbaren Komplexe der Gruppe 13 in der Regel der folgenden Formel:



wobei M ein Gruppe 13 Element ist, A ein ungehinderter Ligand wie oben beschrieben ist, B ein gehinderter Ligand wie oben beschrieben ist und  $n = 1, 2$  ist.

**[0017]** Sowohl für kondensierte aromatische Ringe als auch aromatische Ringstrukturen ist Halogenierung in hohem Maße bevorzugt, um so verstärkte Ladungsverteilung zu ermöglichen, die zusammen mit sterischem Raumbedarf als unabhängige Merkmale die Wahrscheinlichkeit der Ligandenabstraktion durch das stark Lewis-saure Metallocenkation verringern, das bei der Katalysatoraktivierung gebildet wird. Zudem hemmt die Halogenierung die Reaktion des Hafniumkations mit jeglichen verbleibenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen der aromatischen Ringe, und Perhalogenierung schließt diese potentiell unerwünschten Reaktionen aus. Es ist somit bevorzugt, dass mindestens ein Drittel der Wasserstoffatome an Kohlenstoffatomen der Arylliganden durch Halogenatome ersetzt werden kann, und insbesondere sind die Arylliganden perhalogeniert. Fluor ist das am meisten bevorzugte Halogen.

**[0018]** Mittel zur Herstellung ionischer Katalysatorsysteme, die katalytisch aktive Kationen der Hafniumverbindungen und geeignete nicht-koordinierende Anionen enthalten, sind konventionell bekannt, siehe beispielsweise US-A-5 198 401, WO 92/00333 und WO 97/22639. In der Regel umfassen die Verfahren das Erhalten der ausgewählten Übergangsmetallverbindungen, die einen abstrahierbaren Liganden enthalten, z. B. Hydrid, Alkyl- oder Silylgruppe, aus kommerziellen Quellen oder Synthesieren derselben und Kontaktieren derselben mit einer Quelle für nicht-koordinierendes Anion oder Vorläuferverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel. Die Anionenvorläuferverbindung abstrahiert einen einwertigen Hydrid-, Alkyl- oder Silylliganden, der die Wertigkeitsanforderungen der bevorzugten Hafniummetallocenverbindungen absättigt. Die Abstraktion lässt die Hafnocene in einem kationischen Zustand zurück, der durch die erfindungsgemäß stabilen, verträglichen und raumerfüllenden, nicht-koordinierenden Anionen ausgeglichen wird.

**[0019]** Die nicht-koordinierenden Anionen werden vorzugsweise in die Katalysatorherstellungsstufe als ionische Verbindungen mit einem im Wesentlichen kationischen Komplex eingebracht, der einen von Cyclopentadienyl verschiedenen, labilen Liganden der Übergangsmetallverbindungen abstrahiert, die nach Abstraktion des von Cyclopentadienyl verschiedenen Liganden als Nebenprodukt den nicht-koordinierenden Anionenanteil zurücklassen. Hafniumverbindungen mit labilen Hydrid-, Alkyl- oder Silylliganden an dem Metallzentrum sind für die erfindungsgemäß ionischen Katalysatorsysteme in hohem Maße bevorzugt, da bekannte in-si-

tu-Alkylierungsverfahren zu konkurrierenden Reaktionen und Wechselwirkungen führen können, die dazu neigen, die Gesamtpolymerisationseffizienz unter Hochtemperaturbedingungen gemäß den bevorzugten Verfahrensausführungsformen der Erfindung zu stören.

**[0020]** Geeignete Kationen für Vorläuferverbindungen, die die erfindungsgemäßen nicht-koordinierenden Anionen-Cokatalysatoren liefern können, schließen diejenigen ein, die im Stand der Technik bekannt sind. Hierzu gehören die stickstoffhaltigen Kationen, wie jene in US-A-5 198 401 und WO 97/35893, die Carbenium-, Oxo-nium- oder Sulfoniumkationen von US-A-5 387 568, Metallkationen, z. B. Ag<sup>+</sup>, die Silylumkationen von WO 96/08519 und die hydratisierten Salze von Metallkationen der Gruppe 1 oder 2 aus WO 97/22635.

**[0021]** Beispiele für bevorzugte Vorläufersalze der nichtkoordinierenden Anionen, die zur ionischen Kationenbildung der erfindungsgemäßen Metallocenverbindungen und der nachfolgenden Stabilisierung mit einem resultierenden nicht-koordinierenden Anion in der Lage sind, schließen trialkylsubstituierte Ammoniumsalze, wie Triethylammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Tripropylammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Tri(n-Butyl)ammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Trimethylammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis (perfluor-4-biphenyl)bor, Trimethylammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Tributylammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Tripropylammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Tributylammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Tributylammonium-tetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Tri-n-butylammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor und dergleichen, N,N-Dialkylanilinium-salze, wie N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)-bor, N,N-Diethylaniliniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor und dergleichen, Dialkyl-ammoniumsalze wie Di(isopropyl)ammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Dicyclohexylammoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor und dergleichen, und Triarylphosphonumsalze, wie Triphenylphosphoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis (perfluor-4-biphenyl)bor, Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(perfluornaphthyl)oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor, Tri(dimethyl-phenyl)phosphoniumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)bor und dergleichen ein.

**[0022]** Weitere Beispiele für geeignete anionische Vorläufer schließen jene ein, die ein stabiles Carbeniumion und ein verträgliches nicht-koordinierendes Anion enthalten. Diese schließen Tropyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Triphenylmethyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Benzol(diazonium)tetrakis(perfluor-naphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Tropyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Triphenylmethylium tetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis (perfluor-4-biphenyl)borat, Benzol(diazonium)tetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Tropyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Triphenylmethyliumtetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat, Benzol(diazonium)tetrakis(perfluornaphthyl)- oder -tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat ein. Die im Wesentlichen Struktur-äquivalenten Silylumborat- und -aluminatsalze sind in ähnlicher Weise geeignet.

**[0023]** Der Begriff "Abfangmittel" wird in dieser Anmeldung in dem im Stand der Technik bekannten Sinne der ausreichenden Lewisacidität verwendet, um mit polaren Verschmutzungen und Verunreinigungen zu koordinieren, die zufällig in den Polymerisationseinsatzmaterialströmen oder dem Reaktionsmedium vorhanden sind. Solche Verunreinigungen können versehentlich mit irgendeiner der Polymerisationsreaktionskomponenten eingebracht werden, insbesondere mit Lösungsmittel, Monomer und Katalysatoreinsatzmaterial, und können Katalysatoraktivität und -stabilität nachteilig beeinflussen. Insbesondere bei Verfahren, die Rückführungsströme aus nicht-umgewandeltem Monomer zur erneuten Verarbeitung verwenden, macht die Notwendigkeit der Verwendung von polaren Verbindungen als Katalysatordeaktivatoren oder "Killer", wie Wasser oder niederen Alkoholen, die Verwendung von Abfangmitteln effektiv nötig, ebenso wie das natürliche Vorkommen polarer Verunreinigungen in Monomereinsatzmaterialströmen. Es kann zu Abnahme oder sogar Wegfall der katalytischen Aktivität führen, insbesondere wenn ein Metallocenkation-nicht-koordinierendes Anion-Paar das Katalysatorsystem ist. Die polaren Verunreinigungen oder Katalysatorgifte schließen Wasser, Sauerstoff, Metallverunreinigungen usw. ein. Vorzugsweise werden Maßnahmen vor der Bereitstellung derselben in dem Reaktionsgefäß ergriffen, beispielsweise durch chemische Behandlung oder sorgfältige Trenntechniken nach oder während der Synthese oder Herstellung der verschiedenen Komponenten, normalerweise sind in dem Polymerisationsverfahren selbst jedoch geringe Mengen an Abfangverbindung erforderlich.

**[0024]** In der Regel ist die Abfangverbindung eine organometallische Verbindung, wie die organometallischen

Verbindungen der Gruppe 13 aus US-A-5 241 025, EP-A-0 426 638 und jene von WO 97/22635. Beispielhafte Verbindungen schließen Triethylaluminium, Triethylboran, Triisobutylaluminium, Methylalumoxan, Isobutylaluminolan, Tri-n-hexylaluminium und Tri-n-octylaluminium ein, wobei jene mit raumerfüllenden Substituenten, die kovalent an das Metall- oder Metalloidzentrum gebunden sind, bevorzugt sind, um nachteilige Wechselwirkung mit dem aktiven Katalysator zu minimieren. Die Zugabe eines Überschusses an Abspaltungsmittel führt zu niedrigerer Produktivität, niedrigerem Molekulargewicht und niedrigerem Comonomereinbau. Die Aluminium-zu-Hafnium-Molverhältnisse (Al:Hf) sollten demzufolge weniger als etwa 100:1, vorzugsweise weniger als etwa 75:1, insbesondere weniger als etwa 50:1 und am meisten bevorzugt weniger als etwa 30:1 betragen. Molverhältnisse von weniger als 20:1 und weniger als 15:1 haben sich für das in dieser Anmeldung beschriebene kontinuierliche Verfahren als ausreichend erwiesen.

**[0025]** Das bevorzugte Abspaltungsmittel ist eine langkettige, lineare Trialkylaluminiumverbindung, und die längeren Ketten sind gegenüber kürzeren Ketten bevorzugt. Siehe WO 97/22635 für eine weitere Erörterung, auf dieses Dokument wird hier zu Zwecken der US-Patentpraxis Bezug genommen. Nicht-einschränkende Beispiele für wirksame, langkettigen, linearen Trialkylliganden enthaltende Abspaltungsmittel schließen jene ein, die in der Gruppe enthalten sind, die durch die Formel  $M'R'R'R''$  definiert ist, wobei  $M'$  Al ist und jede der R-Gruppen unabhängig eine  $C_4$ - oder höhere lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe ist, vorzugsweise  $C_6$  und höher, am meisten bevorzugt  $C_8$  und höher. Es wurde beobachtet, dass die langkettigen linearen Alkylaluminiumverbindungen, bei denen jeder Alkylsubstituent eine Länge von  $C_8$  oder höher, vorzugsweise  $C_9$  und höher hatte, optimale Leistung zeigten, wobei diese definiert ist als die am wenigsten schädliche Wirkung, wenn sie in einer Menge über der Optimalmenge verwendet wird, wie in dem folgenden Absatz beschrieben wird. Speziell eingeschlossen sind Tri-n-octylaluminium, Tri-n-decylaluminium, Tri-n-dodecylaluminium, Tri-n-hexadecylaluminium und die Äquivalente mit hoher Kohlenstoffzahl, z. B.  $(C_{20})_3\text{Al}$  einschließlich jener mit gemischten Liganden, und ebenso gemischte Abspaltungsmittel. Zusätzlich sind die hydrolysierten Derivate dieser Alkylliganden enthaltenden Organoaluminiumverbindungen geeignet. Es ist außerdem offensichtlich, dass auch jene Abspaltungsmittel geeignet sind, die sowohl langkettige lineare als auch raumerfüllende Liganden oder gemischte lineare Liganden enthalten, wobei jeder Ligand wie oben beschrieben ist, wobei sie unter Umständen aufgrund umständlicherer oder teurerer Synthesen weniger erwünscht sind.

**[0026]** Ein bevorzugtes Polymerisationsverfahren ist dasjenige, das so entworfen oder durchgeführt wird, dass die Cokatalysatorkomponenten, das heißt die Übergangsmetallverbindungen und die Anionenvorläuferverbindungen, bis unmittelbar vor oder während der Polymerisationsverwendung in dem gewählten Reaktor oder den gewählten Reaktoren getrennt gehalten werden. Ein Beispiel ist die Verwendung der Doppelinjektion von jeder Katalysatorkomponente direkt in den Reaktor oder die Verwendung von T-Mischkammern oder Mischkammern mit mehreren Verbindungsstücken unmittelbar vor der Injektion in den Reaktor. Zusätzliche Optimierung kann erreicht werden, wenn die Abspaltungsmittel unabhängig von dem Katalysatorsystem oder den Verbindungen in den Reaktor eingebracht wird, vorzugsweise nach der Aktivierung der Hafnocene mit den Anionenvorläufercokatalysatoren.

**[0027]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar auf homogene Hochdruckpolymerisation, wobei vorzugsweise weniger als 30 Gew.% Lösungsmittel verwendet wird, die im Wesentlichen adiabatisch ist und wobei die Polymerisationswärme zu einem Temperaturanstieg des Reaktorinhalts führt, statt ihr durch internes oder externes Kühlen zu begegnen. In diesem Fall besteht der Inhalt überwiegend aus nicht-umgesetztem Monomer. Ein solches Verfahren kann unter homogenen Ein- oder Zweiphasenbedingungen bei Drücken von 250 bis 3000 bar, vorzugsweise 500 bis 2500 bar, mit oder ohne reaktive Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel bei Temperaturen im Allgemeinen oberhalb des Schmelzpunkts des produzierten Polymers durchgeführt werden. Solche Verfahren sind industriell bekannt und können die Verwendung von Abspaltungsmitteln und Katalysatordeaktivierungs- oder Killstufen einschließen, siehe beispielsweise US-A-5 408 017, WO 95/07941 und WO 92/14766. Bevorzugte Katalysatordeaktivatoren oder Killer schließen nicht-rückführbare Verbindungen mit hohem Molekulargewicht ein, wie Polyvinylalkohol, das die funktionale Kapazität zur Komplexierung mit den Katalysatoren aufweist, um sie zu deaktivieren, während keine flüchtigen polaren Nebenprodukte oder restliche nichtumgesetzte Verbindungen gebildet werden.

**[0028]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch besonders anwendbar auf homogene Lösungspolymerisation, die auch im Wesentlichen adiabatisch ist, das heißt, dass die Polymerisationswärme von einem Temperaturanstieg des Polymerisationsreaktorinhalts, hier vorwiegend Lösungsmittel, begleitet wird. Dieses adiabatische Verfahren hat in der Regel keine interne Kühlung und geeigneterweise keine externe Kühlung. Der Reaktorauslassstrom leitet die Polymerisationswärme aus dem Reaktor ab. Die Produktivität solcher adiabatischer Verfahren kann verbessert werden, indem der Einlass-Lösungsmittel- und/oder Monomerstrom oder die Einlass-Lösungsmittel- und/oder Monomerströme vor der Einbringung in den Reaktor gekühlt werden, um eine

größere Polymerisationsexotherme zu ermöglichen. Somit können die in dieser Anmeldung offenbarten Auswahlen von Katalysator, Cokatalysator und Abfangmittel vorteilhaft in einem kontinuierlichen Lösungsverfahren durchgeführt werden, das bei oder oberhalb von 140°C, oberhalb von 150°C oder oberhalb von 160°C, bis zu etwa 225°C betrieben wird. In der Regel wird dieses Verfahren in einem inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel, das linear, cyclisch oder verzweigt aliphatisch oder aromatisch sein kann, bei einem Druck von 20 bis 200 bar durchgeführt.

**[0029]** Die Fähigkeit dieser Katalysatoren, kommerziell erwünschtes Polymer bei erhöhten Temperaturen zu liefern, trägt zu einer größeren Exotherme, zu hohen Polymergehalten in dem Reaktor aufgrund von niedrigerer Viskosität und zu verringertem Energieverbrauch beim Verdampfen und Zurückführen von Lösungsmittel und besseren Monomer- und Comonomerumwandlungen bei.

**[0030]** Die zur Verwendung bei der Herstellung der Ethylenkopolymeren oder für die Polyethylenkopolymeren geeigneten α-Olefine sind vorzugsweise C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-α-Olefine, schließen jedoch Olefine mit höherer Kohlenstoffzahl ein, wie polymerisierbare Makromere mit bis zu fünfhundert Kohlenstoffatomen oder mehr. Illustrierende nicht-einschränkende Beispiele für solche α-Olefine sind ein oder mehrere von Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen. In den Begriff α-Olefin sind für die Zwecke der Beschreibung von effektiv copolymerisierten Monomeren die cyclischen Monoolefine mit gespanntem Ring, wie Cyclobuten, Cyclopenten, Norbornen, alkylsubstituierte Norbornene, alkenylsubstituierte Norbornene, und cyclischen Olefine mit höherer Kohlenstoffzahl eingeschlossen, die in der Technik bekannt sind, siehe US-A-5 635 573. Diese Copolymeren können im Bereich von semikristallin bis im Wesentlichen amorph liegen und haben in der Regel eine im Wesentlichen statistische Anordnung von mindestens dem Ethylen und den α-Olefin-Monomeren.

**[0031]** Die Ethylenkopolymerplastomere zeigen vorzugsweise semikristalline Charakteristika, z. B. Schmelzpunkte im Bereich von 85°C bis 115°C. Das Molekulargewicht (durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlnmittel)) der erfindungsgemäßen Plastomere liegt im Bereich von 10 000 bis 60 000, vorzugsweise 20 000 bis 50 000. Das Molekulargewicht für Ethylenkopolymerplastomere wird in der Regel als Polyethylen-Schmelzindex (MI) angegeben (definiert in ASTM 1238, Bedingung E), dieser liegt in der Regel im Bereich von 0,01 bis 10,0, vorzugsweise 0,02 bis 6,0, insbesondere 0,03 bis weniger als 4,0.

**[0032]** Was die Polymerdichte angeht können die Polymere, die erfindungsgemäß produziert werden können, im Bereich von 0,870 bis 0,920, vorzugsweise 0,88 bis 0,915, insbesondere 0,89 bis 0,910 liegen. Die erfindungsgemäßen Plastomere enthalten 60 bis 80 Gew.% Ethylen, vorzugsweise 60 bis 75 Gew.% Ethylen.

## BEISPIELE

**[0033]** Die folgenden Beispiele werden zur Veranschaulichung der vorhergehenden Erörterung gegeben. Alle Teile, Verhältnisse und Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, wenn nicht anderweitig angegeben. Obwohl die Beispiele bestimmte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen können, sollen sie nicht als die Erfindung in irgendeiner speziellen Weise einschränkend angesehen werden. In den Tabellen 1 und 2 ist "MCN" eine Abkürzung für Metallocen, insbesondere für die erfindungsgemäßen Hafnocene, und "CC" ist die Abkürzung für Co-katalysator.

### I. Hochtemperatur-Halbchargenverfahren

**[0034]** Beispiel 1: Ethylen/1-Octen-Copolymerisationen wurden in einem gut gerührten Halbchargenreaktor (0,5 L) durchgeführt, der zur Durchführung von Koordinationspolymerisation in Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoff- (Hexan)-Lösungsmittels bei Drücken bis zu 350 psig und Temperaturen bis zu 150°C ausgerüstet war. In dem Dampf-Flüssigkeits-(VL)-Polymerisationssystem fand die Polymerisation in der flüssigen Phase statt, während Ethylen kontinuierlich in den Reaktor eingespeist wurde, um den Kopfdruck in der Dampfphase während der Polymerisation konstant auf 265 psig zu halten. In diesen Experimenten wurde die Reaktortemperatur durch Drosselung der Menge an Wasserdampf, die dem Reaktormantel zugeführt wurde, und durch Einstellen der Menge an Katalysator, die dem Reaktor durch die Pumpe zugeführt wurde, konstant auf 140°C gehalten. In der Regel wurden 250 ml getrocknetes n-Hexan, 18 ml oder 36 ml getrocknetes 1-Octen und 200 µl Tri-n-octylaluminium (TOA), ein Abfangmittel für Gifte, in den Reaktor eingespeist, der dann auf 140°C gebracht wurde. Der Reaktorinhalt wurde dann durch Einspeisen von Ethylen auf 265 psig unter Druck gesetzt und während der Polymerisation auf konstantem EthylenDruck gehalten. Die Polymerisation wurde gestartet, indem kontinuierlich eine voraktivierte Toluollösung des Katalysators während 30 Minuten zugeführt wurde. Der Katalysatordurchfluss wurde gestoppt, der Reaktordruck abgelassen und der Reaktor auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das Produkt wurde aus Lösung ausgefällt und dann in einem Ofen 8 Stunden

lang bei 100°C getrocknet. Alle angegebenen Werte sind Durchschnittswerte aus 2 oder mehr Versuchen unter den gleichen Bedingungen.

Symbole für die folgenden Tabellen 1 und 2

Katalysator ("MCN")	Metallocenverbindung
A	Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdimethyl
B	Dimethylsilylbis(indenyl)hafniumdimethyl
C	Phenylmethylenbis(fluorenyl)hafniumdimethyl
Cokatalysator ("CC")	Verbindung der Gruppe 13
I	[N,N-Dimethylanilinium][tetrakis(heptafluorophenyl)bor]
II	[N,N-Dimethylanilinium][tetrakis((perfluor-4-biphenyl)borat
III (Vergleich)	[N,N-Dimethylanilinium][tetrakis(perfluorphenyl)bor]
IV (Vergleich)	Tris(perfluorphenyl)boran

Tabelle 1

Beispiel 1 MCN/CC	Ausbeute (g)	MCN (g)	CE (g/g)	Gew.% C <sub>8</sub> (H-NMR)	M <sub>w</sub> GPC- DRI	M <sub>n</sub> GPC- DRI	PDI GPC- DRI
1) A/I	8	13	615	28,4	154188	68343	2,25
2) A/II	22,1	20	1107	24,6	155658	61280	2,58
3) A/III (c)	5,1	13	392	29,2	155658	53747	2,15
4) B/II	23	4,8	4802	21,2	90934	38741	2,34
5) B/III (c)	11,9	17,6	676	25	64163	31365	2,06
6) C/I	7,5	20	nm	36,3	80605	38172	2,11
7) C/III (c)	6,6	15,0	nm	42,2	57933	31822	1,83

Anmerkungen: nm bedeutet "Nicht gemessen"

## II. Kontinuierliches Hochtemperatur-Lösungsverfahren

**[0035]** Die folgenden Polymerisationsreaktionen wurden in einem gerührten, mit Flüssigkeit gefüllten, ummantelten 2 L Stahlreaktor durchgeführt, der zur Durchführung kontinuierlicher Insertionspolymerisation in Gegenwart eines inerten C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoff- (Naphtha)-Lösungsmittels bei Drücken bis zu 120 bar und Temperaturen bis zu 240°C ausgestattet war. Der Reaktor wurde in der Regel während der Polymerisation mit 1000 UpM gerührt. Das Reaktionssystem wurde mit einem Temperaturfühler und einem Druckmesswertwandler, um Änderungen von Temperatur und Druck kontinuierlich zu überwachen, und Mitteln zur kontinuierlichen Zuführung von gereinigtem Ethylen, 1-Octen und Lösungsmittel ausgestattet. In diesem System wurden in dem Kohlenwasserstofflösungsmittel gelöstes Ethylen, 1-Octen, Tri-n-octylaluminium (TOA), das als Abfangmittel verwendet wurde, und gegebenenfalls H<sub>2</sub> getrennt eingepumpt, gemischt und dem Reaktor als Einzelstrom zugeführt, der unter Verwendung von flüssigem NH<sub>3</sub> als Kühlmittel auf -40°C gekühlt wurde. Die Übergangsmetallkomponente (TMC) wurde in einer Lösungsmittel/Toluol-Mischung (9/1 Vol/Vol) gelöst, während der nichtkoordinierendes Anion- (NCA)-Aktivator in Toluol gelöst oder in dem Kohlenwasserstofflösungsmittel aufgeschäumt wurde. Beide Komponenten wurden separat gepumpt, bei Umgebungstemperatur gemischt und vor Eintreten in den Reaktor auf -1°C gekühlt. Die Reaktortemperatur wurde eingestellt, indem die Temperatur eines Ölbades justiert wurde, das als Sammelbecken für das durch die Reaktorwandummantelung fließende Öl verwendet wurde. Als nächstes wurde das Molekulargewicht (MW) des Polymers oder der MI unabhängig durch Einstellung der Ethylenumwandlung (% C<sub>2</sub>) in dem Reaktor über die Katalysatordurchflussrate gesteuert. Schließlich wurde die Polymerdichte durch Regelung des Ethylen/1-Octen-Gewichtsverhältnisses in dem Einsatzmaterial gesteuert.

Tabelle 2

Beispiel II Nr.	MCN	CC	Temperatur (°C)	% C <sub>2</sub> Umwandlung	kg PE/g MCN	Dichte g/cm <sup>3</sup>	MIR I <sub>21,6</sub> /I <sub>2</sub>	PDI M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	MI dg/Min
1	B	I	151	86,4 %	675	0,899	46,8	2,3	0,49
2	B	II	150	87,3 %	552	0,899	43,0	2,3	0,85
3 (c)	B	III	150	85,0 %	450	0,903	33,0	nm	3,0
4 (c)	B	IV	150	85,0 %	300	0,900	nm	nm	3,0
6	A	I	171	84,8 %	281	0,899	53,3	2,4	0,29
7	A	II	172	85,5 %	245	0,897	34,1	2,4	2,0
8 (c)	A	III	171	86,9 %	135	0,901	31,0	2,2	3,6

Anmerkung: C = Vergleich; nm = nicht gemessen

**[0036]** Die Ergebnisse der acht Polymerisationsexperimente, die in dem oben beschriebenen Reaktor mit zwei unterschiedlichen Übergangsmetallverbindungen (A und B) und fünf ionisierenden Aktivatoren durchgeführt wurden, sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Polymerisationsreaktion in Beispiel II Versuch Nr. 1 wurde beispielsweise bei 151,2°C und 57,2 bar mit Verbindung B durchgeführt, die durch Dimethylaniliniumtetrakis(heptafluoraphthalyl)borat aktiviert wurde. Das 1-Octen/Ethylen-Gewichtsverhältnis in dem Einsatzmaterial war in diesem Fall 0,36 Gew./Gew. Beide Katalysatorkomponenten wurden kontinuierlich in den Reaktor eingespeist, was zu einer Ethylenumwandlung von 86,4 % und einer 1-Octenumwandlung von 60,1 % führte. Für eine Reaktorverweilzeit von 8 Minuten war unter diesen Bedingungen die Polymerausbeute 1,4 g kg/h. Durch Zugabe von TOA mit einer Rate von 0,08 mmol/h zu dem Einsatzmaterial lag die Katalysatoreffizienz (CE) bei etwa 348 kg PE/g A. Dieses Experiment ergab ein Ethylen/1-Octen-Copolymer, das 18,8 Gew.% Comonomer (gemäß FTIR) enthielt und die in Tabelle 2 angegebenen Charakteristika hatte.

**[0037]** Diese in den Tabellen 1 und 2 zusammengefassten Daten zeigen, dass die durch Cokatalysatoren I und II aktivierten Hafnocenverbindungen A, B und C überlegenes Molekulargewicht und überlegene Aktivität für die Polymerisation von Ethylen und 1-Octen in Hochtemperatur-Lösungsverfahren zeigten, verglichen mit der Aktivierung mit den konventionellen Aktivatoren auf Pentafluorphenylbasis III und IV. Bei 170°C und 85 % Ethylenumwandlung sank beispielsweise der MI von 1,6 auf 0,2 dg/Min bei vergleichbarer Dichte (0,900 g/cm<sup>3</sup>), während die Katalysatoraktivität von 150 auf 350 kg PE/g stieg, wenn I anstelle von III zur Aktivierung von Katalysator A verwendet wurde.

**[0038]** In ähnlicher Weise zeigte Katalysator B besseres Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) und bessere Aktivität, wenn er durch II aktiviert wurde, als wenn er durch die Aktivatoren auf Pentafluorphenylbasis III-IV aktiviert wurde.

### Patentansprüche

1. Polymerisationsverfahren für Ethylenkopolymere mit einer Dichte von 0,87 bis 0,930, bei dem unter homogenen Polymerisationsbedingungen bei einer Reaktionstemperatur von 140°C bis 220°C oder darüber Ethylen und ein oder mehrere Comonomere, die zur Insertionspolymerisation in der Lage sind, mit einem Hafnocenkatalysatorkomplex in Kontakt gebracht werden, der von
  - A) organometallischer Biscyclopentadienyl-Hafnium-Verbindung mit
  - i) mindestens einem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden oder mit aromatischem kondensierten Ring substituierten Cyclopentadienylliganden,
  - ii) einem mit aromatischem kondensierten Ring substituierten Cyclopentadienylliganden
  - iii) und kovalenter Brücke, die die beiden Cyclopentadienylliganden verbindet, wobei die Brücke ein einziges Kohlenstoff- oder Siliciumatom enthält, und
 B) aktiverter Cokatalysator-, ionischen Vorläuferverbindung abgeleitet ist, die ein halogeniertes tetraarylsubstituiertes Anion der Gruppe 13 enthält, wobei jeder Arylsubstituent mindestens zwei cyclische aromatische Ringe enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Hafniumverbindung mindestens einen substituierten oder unsubstituierten Fluorenylliganden aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Hafniumverbindung mit einem substituierten oder unsubstituierten Kohlenstoffatom kovalent zwischen den Biscyclopentadienylliganden verbrückt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das Kohlenstoffatom mit mindestens einer Arylgruppe substituiert ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Hafniumverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)hafniumdimethyl, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(2,7-dimethyl-9-fluorenyl)hafniumdimethyl und Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(2,7-di-tert.-butyl-9-fluorenyl)hafniumdimethyl.

6. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Hafniumverbindung mit einem substituierten Siliciumatom kovalent zwischen den Biscyclopentadienylliganden verbrückt ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das substituierte Silicium mit Kohlenwasserstoffsubstituentengruppen mit einem bis zwanzig Kohlenstoffatomen substituiert ist oder bei dem die Substituenten kovalent verbunden sind, um eine cyclische Substituentengruppe zu bilden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Arylgruppen des halogenierten Tetraarylanions der Gruppe 13 mindestens einen kondensierten polycyclischen aromatischen Ring enthalten.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem der kondensierte polycyclische aromatische Ring Fluor enthält, so dass mindestens drei Wasserstoffatome an Ringkohlenstoffatomen durch Fluoratome ersetzt worden sind.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem das halogenierte Tetraarylanion der Gruppe 13 [Tetrakis(perfluor-naphthyl)borat] ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Arylgruppen des halogenierten Tetraarylanions der Gruppe 13 mindestens einen aromatischen Ring seitenständig in der 4-Position zu einem Phenylliganden enthalten.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das halogenierte Tetraarylanion der Gruppe 13 [Tetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat] ist.

13. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Cokatalysatorvorläuferverbindung einen im Wesentlichen kationischen Komplex ausgewählt aus kationischen Anilinium-, Ammonium-, Carbenium- oder Silyliumkomplexen enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die Cokatalysatorvorläuferverbindung einen im Wesentlichen kationischen Komplex ausgewählt aus kationischen Anilinium-, Ammonium-, Carbenium- oder Silyliumkomplexen enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Cokatalysatorvorläuferverbindung einen im Wesentlichen kationischen Komplex ausgewählt aus kationischen Anilinium-, Ammonium-, Carbenium- oder Silyliumkomplexen enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Cokatalysatorvorläuferverbindung einen im Wesentlichen kationischen Komplex ausgewählt aus kationischen Anilinium-, Ammonium-, Carbenium- oder Silyliumkomplexen enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die homogenen Polymerisationsbedingungen adiabatisch in einem kontinuierlichen Polymerisationsverfahren durchgeführt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem die Reaktionstemperatur im Bereich von 160°C bis 200°C liegt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die homogenen Polymerisationsbedingungen in einem kontinuierlichen Verfahren bei einem Druck von mindestens 500 bar durchgeführt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem das eine oder die mehreren Comonomere, die zur Insertionspolymerisation in der Lage sind, ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen.

21. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem das eine oder die mehreren Comonomere, das oder die zur Insertionspolymerisation in der Lage ist oder sind, ausgewählt ist oder sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen