



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 29 263 T2 2007.02.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 500 668 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 29 263.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 025 886.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.01.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 10/00 (2006.01)**

C08F 4/60 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

37068399 27.12.1999 JP

37068299 27.12.1999 JP

37068199 27.12.1999 JP

37068099 27.12.1999 JP

(73) Patentinhaber:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE

(72) Erfinder:

Takaoki, Kazuo, Albany, California 94706, US;

Miyatake, Tatsuya, Ichihara-shi Chiba, JP

(54) Bezeichnung: **Modifizierte Teilchen, Katalysator für die Olefinpolymerisierung unter deren Verwendung und Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymer**

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

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

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Teilchen, die zur Verwendung als Träger und eine Katalysator-komponente für die Olefinpolymerisation geeignet sind, einen Katalysator für die Olefinpolymerisation unter deren Verwendung und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung des Katalysators für die Olefinpolymerisation.

Beschreibung von verwandten Fachgebieten

[0002] Olefinpolymere, wie Polypropylen und Polyethylen, werden wegen der hervorragenden mechanischen Eigenschaften und chemischen Beständigkeit sowie einem guten Gleichgewicht zwischen den Eigenschaften und der wirtschaftlichen Leistungsfähigkeit auf den Gebieten verschiedener Formteile umfangreich verwendet. Diese Olefinpolymere sind bisher durch Polymerisieren eines Olefins unter Verwendung hauptsächlich eines sogenannten Ziegler-Natta-Katalysators (Multi-site-Katalysators), der durch Kombinieren einer festen Katalysatorkomponente, die aus einer Verbindung von Metallelementen der Gruppe IV (z.B. Titantrichlorid, Titantetrachlorid usw.) erhalten wird, mit einer Verbindung von Metallelementen der Gruppe XIII, die durch eine Organoaluminiumverbindung dargestellt wird, erhalten wurde, hergestellt worden.

[0003] Es ist vor kurzem ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers vorgeschlagen worden, welches das Polymerisieren eines Olefins unter Verwendung eines sogenannten Single-site-Katalysators umfasst, der durch Kombinieren einer Übergangsmetallverbindung (z.B. Metallocenkomplex, Nichtmetallocenverbindung usw.), die von der festen Katalysatorkomponente verschieden ist, welche seit einer langen Zeit verwendet wird, mit Aluminoxan erhalten wird. Zum Beispiel berichtet JP-A-58-19309 von einem Verfahren unter Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid und Methylaluminoxan. Es ist auch berichtet worden, eine spezifische Borverbindung mit solch einer Übergangsmetallverbindung zu kombinieren. Zum Beispiel berichtet JP-A-1-502036 von einem Verfahren unter Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat. Es ist bekannt, dass ein Olefinpolymer, das unter Verwendung des Single-site-Katalysators erhalten wird, eine schmale Molekulargewichtsverteilung aufweisen, verglichen mit der, die unter Verwendung eines herkömmlichen festen Katalysators (Multi-site-Katalysator) erhalten wird, und ein homogenes Olefinpolymer wird erhalten, verglichen mit dem Fall des Verwendens eines herkömmlichen festen Kataly-

sators, weil ein Comonomer im Fall eines Copolymers einheitlicher copolymerisiert wird.

[0004] Weil der Katalysator, der aus dem Metallocenkomplex und der Nichtmetallocenverbindung erhalten wird, in einem Reaktionssystem gewöhnlich löslich ist, wenn er bei der Polymerisation verwendet wird, welche Polymerteilchen (z.B. Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation usw.) erzeugt, ist das so erhaltene Polymer in der Form instabil, wobei die Erzeugung von groben Polymerteilchen, das Aggregieren von Polymer und von fein pulverisiertem Polymer, die Verringerung der Schüttdichte eines Polymers und die Haftung eines Polymers an eine Polymerisationsreaktorwand bewirkt wird. Aus diesen Gründen gab es Probleme, so dass schlechte Wärmeübertragung, schlechter Wärmeab- bau im Reaktor und dergleichen bewirkt wurden, und eine Schwierigkeit eines stabilen Betriebs und Verringerung der Produktivität zur Folge hatte.

[0005] JP-A-11-193306 ist als Verfahren des Lö- sens solch eines Problems bekannt, aber eine weitere Verbesserung ist im Hinblick auf das Molekulargewicht des so erhaltenen Polymers erforderlich geworden.

[0006] Außerdem weisen diese Metallocenkatalysatoren solch einen Nachteil auf, dass die Eigenschaften des Copolymers, das durch eine Änderung eines Monomerverhältnisses bei der Polymerisation (z.B. Dichte, Schmelzpunkt usw.) erhalten wurde, dazu neigen, sich wegen einer großen Anzahl von kurzket- tigen Verzweigungen (SCB, short chain branches) bei der Herstellung des Copolymers zu ändern.

[0007] EP-A-0949273 beschreibt modifizierte Teil- chen, die durch Kontaktieren von trockenen Teilchen (a), einer Organometallverbindung (b) eines Metalls der Gruppe II, XII oder XIII und dann einer Verbin- dung (c) mit einem einen aktiven Wasserstoff aufwei- senden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest und ein- en Elektronen anziehenden Rest erhalten werden. Die Teilchen können mit einer Übergangsmetallver- bindung verwendet werden, um einen Katalysator für die Olefinpolymerisation herzustellen.

[0008] DE-A-19711304 beschreibt eine eine Alumi- niumverbindung enthaltende feste Katalysatorkom- ponente, die durch Inkontaktbringen eines Trägers mit einer Organoaluminooxyverbindung, gefolgt vom Inkontaktbringen dieses Produkts mit einer Verbin- dung mit einem Elektronen anziehenden Rest erhal- ten wird. Die Katalysatorkomponente kann mit einer Übergangsmetallverbindung verwendet werden, um einen Katalysator für die Olefinpolymerisation herzu- stellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, Teilchen, welche ein hochmolekulares Polymer, das hervorragende Form- und Teilcheneigenschaften aufweist, mit einer hohen Aktivität bereitstellen können, wenn eine Übergangsmetallverbindung auf die Olefinpolymerisation angewendet wird, die mit der Erzeugung von Olefinpolymerteilchen (z.B. Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation usw.) unter Verwendung in Verbindung mit der Übergangsmetallverbindung verbunden ist, und welche besonders ein Copolymer bereitstellen kann, das eine verhältnismäßig kleine Anzahl von kurzkettigen Verzweigungen bei der Herstellung eines Ethylencopolymers enthält; einen Träger, der aus den Teilchen besteht; eine Katalysatorkomponente für die Olefinpolymerisation unter Verwendung der Teilchen; einen Katalysator für die Olefinpolymerisation unter Verwendung der Teilchen; und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung des Katalysators für die Olefinpolymerisation bereitzustellen.

[0010] Das heißt, die vorliegende Erfindung stellt modifizierte Teilchen (A), erhältlich durch Kontaktieren von Teilchen (a) mit einer Metallverbindung (b), ausgewählt aus Verbindungen von Metallelementen der Gruppe XIV, und anschließend Kontaktieren der erhaltenen Teilchen mit einer Verbindung (c), welche einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest und einen Elektronen entziehenden Rest enthält.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt auch einen Träger, umfassend die modifizierten Teilchen; eine Katalysatorkomponente für die Olefinpolymerisation, umfassend die modifizierten Teilchen; einen Katalysator für die Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren der modifizierten Teilchen (A) mit einer Übergangsmetallverbindung (B) und gegebenenfalls einer metallorganischen Verbindung (C); und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers, welches Polymerisation eines Olefins in Gegenwart des Katalysators umfasst, bereit.

[0012] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend ausführlich beschrieben.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

(a) Teilchen

[0013] Modifizierte Teilchen der vorliegenden Erfindung werden durch Kontaktieren von Teilchen (a) mit einer Metallverbindung (b), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen von Metallelementen der Gruppe XIV, und Kontaktieren der Teil-

chen mit einer Verbindung (c), welche einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest und einen Elektronen entziehenden Rest enthält, erhalten.

[0014] Die Teilchen (A) sind vorzugsweise solche, die allgemein als Träger verwendet werden. Poröse Materialien mit einem einheitlichen Teilchendurchmesser sind bevorzugt. Anorganische Materialien oder organische Polymere werden vorzugsweise verwendet.

[0015] Beispiele des anorganischen Materials, das in den Teilchen (A) der vorliegenden Erfindung verwendet wird, schließen anorganische Oxide, Magnesiumverbindungen und dergleichen ein. Ton und Tonminerale können verwendet werden, soweit sie keine Probleme verursachen. Sie können alleine oder in Kombination verwendet werden.

[0016] Beispiele des anorganischen Oxids sind SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 und Gemische davon, wie SiO_2 - MgO , SiO_2 - Al_2O_3 , SiO_2 - TiO_2 , SiO_2 - V_2O_5 , SiO_2 - Cr_2O_3 und SiO_2 - TiO_2 - MgO . Unter diesen anorganischen Oxiden sind SiO_2 und/oder Al_2O_3 bevorzugt. Außerdem kann das anorganische Oxid eine kleine Menge Carbonat-, Sulfat-, Nitrat- und Oxidkomponenten, wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O und Li_2O , enthalten.

[0017] Beispiele der Magnesiumverbindung sind Magnesiumhalogenid, wie Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, Magnesiumiodid oder Magnesiumfluorid; Alkoxymagnesiumhalogenid, wie Methoxymagnesiumchlorid, Ethoxymagnesiumchlorid, Isopropoxymagnesiumchlorid, Butoxymagnesiumchlorid oder Octoxymagnesiumchlorid; Aryloxymagnesiumhalogenid, wie Phenoxymagnesiumchlorid oder Methylphenoxymagnesiumchlorid; Alkoxymagnesium, wie Ethoxymagnesium, Isopropoxymagnesium, Butoxymagnesium, n-Octoxymagnesium oder 2-Ethylhexoxymagnesium; Aryloxymagnesium, wie Phenoxymagnesium oder Dimethylphenoxymagnesium; oder Carboxylate von Magnesium, wie Magnesiumlaurat oder Magnesiumstearat. Unter diesen Magnesiumverbindungen sind Magnesiumhalogenid oder Alkoxymagnesium bevorzugt, und Magnesiumchlorid oder Butoxymagnesium sind stärker bevorzugt.

[0018] Beispiele des Tons oder Tonminerals schließen Kaolin, Bentonit, Kibushiton, Allophan, Hisingerit, Pyrophyllit, Talkum, die Glimmergruppe, die Montmorillonitgruppe, Vermiculit, die Chloritgruppe, Palygorskit, Kaolinit, Nakrit, Dickit, Smektit, Saponit, und Halloysit ein. Unter diesen Tonen und Tonmineralien sind Montmorillonit und Saponit bevorzugt, und Montmorillonit und Hectorit sind stärker bevorzugt.

[0019] Er ist bei diesen anorganischen Materialien nicht erforderlich, Wasser zu entfernen, wenn sie verwendet werden, aber anorganische Materialien, die durch eine Wärmebehandlung getrocknet wurden, werden vorzugsweise verwendet. Die Wärmebehandlung wird bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 100 bis 1.500°C, vorzugsweise von 100 bis 1.000°C und stärker bevorzugt von 200 bis 800°C durchgeführt. Beispiele des Verfahrens schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, ein Verfahren des Erwärmens und Durchleitens eines trockenen inerten Gases (z.B. Stickstoff, Argon usw.) mit einer konstanten Geschwindigkeit für mehrere Stunden oder länger oder des Erwärmens und Evakuierens für mehrere Stunden.

[0020] Der mittlere Teilchendurchmesser des anorganischen Materials liegt vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 5 bis 1000 µm, stärker bevorzugt von 10 bis 500 µm und weiter bevorzugt von 10 bis 100 µm. Das Porenvolumen beträgt vorzugsweise 0,1 ml/g oder mehr und liegt stärker bevorzugt innerhalb eines Bereichs von 0,3 bis 10 ml/g. Die spezifische Oberfläche liegt innerhalb eines Bereichs von 10 bis 1000 m²/g und stärker bevorzugt von 100 bis 500 m²/g.

[0021] Das organische Polymer, das in den Teilchen (A) der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann ein organisches Polymer sein. Ein Gemisch von mehreren Arten von organischen Polymeren kann auch verwendet werden. Das organische Polymer ist vorzugsweise ein organisches Polymer, das einen funktionellen Rest enthält, der in der Lage ist, sich mit Verbindungen der Lanthanoidenreihe (b) umzusetzen. Solch ein funktioneller Rest schließt einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest ein. Das organische Polymer, welches in den Teilchen (A) verwendet werden kann, ist vorzugsweise ein Polymer, das einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest enthält.

[0022] Der aktiven Wasserstoff aufweisende funktionelle Rest ist nicht beschränkt, soweit er aktiven Wasserstoff enthält. Spezifische Beispiele davon schließen primäre Amino-, sekundäre Amino-, Imino-, Amido-, Hydrazid-, Amidino-, Hydroxy-, Hydroperoxy-, Carboxyl-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonsäure-, Sulfinsäure-, Sulfen-, Thiol-, Thioformyl-, Pyrrolyl-, Imidazolyl-, Piperidyl-, Indazolyl- und Carbazolylreste ein. Bevorzugt sind primäre Amino-, sekundäre Amino-, Imino-, Amido-, Imido-, Hydroxy-, Formyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure- und Thiolreste. Besonders bevorzugt sind primäre Amino-, sekundäre Amino-, Amido- und Hydroxyreste. Diese Reste können mit einem Halogenatom oder einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert sein.

[0023] Der Nicht-Protonen abgebende funktionelle Lewis-Base-Rest ist nicht beschränkt, soweit er ein funktioneller Rest mit einer Lewis-Base-Einheit ist, die kein aktives Wasserstoffatom enthält. Beispiele davon schließen Pyridyl-, N-substituierte Imidazolyl-, N-substituierte Indazolyl-, Nitril-, Azid-, N-substituierte Imino-, N,N-substituierte Amino-, N,N-substituierte Aminoxy-, N,N,N-substituierte Hydrazino-, Nitroso-, Nitro-, Nitrooxy-, Furyl-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Alkoxy-, Alkyloxy-, Carbonyl-, N,N-substituierte Carbamoyl-, Thioalkoxy-, substituierte Sulfinyl-, substituierte Sulfonyl- und substituierte Sulfonsäurereste ein. Bevorzugt ist ein heterocyclischer Rest. Stärker bevorzugt ist ein aromatischer heterocyclischer Rest mit einem Sauerstoff und/oder Stickstoffatom im Ring. Besonders bevorzugt sind Pyridyl-, N-substituierte Imidazolyl- und N-substituierte Indazolylreste. Am meisten bevorzugt ist ein Pyridylrest. Außerdem können diese Reste mit einem Halogenatom oder einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert sein.

[0024] Die Menge des aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rests oder eines Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rests ist nicht beschränkt, aber die Molmenge eines funktionellen Rests pro Grammeinheit des Polymers liegt vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 0,01 bis 50 mmol/g und stärker bevorzugt von 0,1 bis 20 mmol/g.

[0025] Ein Polymer, das einen derartigen funktionellen Rest enthält, kann z.B. durch Homopolymerisation eines Monomers, das einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest und einen oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält, oder durch Copolymerisation derselben mit einem anderen Monomer, das einen oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält, erhalten werden. Es ist bevorzugt, dass ein polymerisierbares Vernetzungsmonomer, das zwei oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält, gleichzeitig copolymerisiert wird.

[0026] Das Monomer, das einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest und einen oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält, schließt ein Monomer ein, das einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest und einen oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält, oder ein Monomer ein, das einen eine Lewis-Base-Einheit aufweisenden funktionellen Rest, aber keinen aktiven Wasserstoff und einen oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält. Beispiele des polymerisierbaren ungesättigten Rests schließen Alkenylreste, wie eine Vinyl- und Allylgruppe; und Alkynylreste, wie eine Ethingruppe, ein.

[0027] Beispiele des Monomers, das einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest und einen oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält, schließen ein einen Vinylrest aufweisendes primäres Amin, ein einen Vinylrest aufweisendes sekundäres Amin, eine einen Vinylrest aufweisende Amidverbindung und eine einen Vinylrest aufweisende Hydroxyverbindung ein. Spezifische Beispiele davon schließen N-(1-Ethenyl)amin, N-(2-Propenyl)amin, N-(1-Ethenyl)-N-methylamin, N-(2-Propenyl)-N-methylamin, 1-Ethenylamid, 2-Propenylamid, N-Methyl-(1-ethenyl)amid, N-Methyl-(2-propenyl)amid, Vinylalkohol, 2-Propen-1-ol und 3-Buten-1-ol ein.

[0028] Beispiele des Monomers, das einen eine Lewis-Base-Einheit aufweisenden funktionellen Rest, aber keinen aktiven Wasserstoff, und einen oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält, schließen Vinylpyridin, Vinyl(N-substituiertes)imidazol und Vinyl(N-substituiertes)indazol ein.

[0029] Ein anderes Monomer, das einen oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält, schließt z.B. Ethylen, α -Olefin oder eine aromatische Vinylverbindung ein. Beispiele davon schließen Ethylen, Propylen, Buten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1 und Styrol ein. Bevorzugt sind Ethylen und Styrol. Diese Monomere können in Kombination verwendet werden.

[0030] Beispiele des polymerisierbaren Vernetzungsmonomers, das zwei oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Reste enthält, schließen Divinylbenzol ein.

[0031] Der mittlere Teilchendurchmesser des organischen Polymers liegt vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 5 bis 1000 μm und stärker bevorzugt von 10 bis 500 μm . Das Porenvolumen beträgt vorzugsweise 0,1 ml/g oder mehr und liegt stärker bevorzugt innerhalb eines Bereichs von 0,3 bis 10 ml/g. Die spezifische Oberfläche liegt vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 10 bis 1000 m^2/g und stärker bevorzugt von 50 bis 500 m^2/g .

(b) Metallverbindungen

[0032] Die Metallverbindung (b), welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, ist eine Metallverbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Elemente der Gruppe XIV. Die Verbindungen der Metallelemente der Gruppe XIV können Verbindungen sein, die Metall der Elemente der Gruppe XIV enthalten, und sind vorzugsweise, aber nicht beschränkt auf, Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (1):



wobei A ein Atom der Elemente der Gruppe XIV des Periodensystems der Elemente (1993, IUPAC) darstellt, R^1 einen Kohlenwasserstoff- oder einen Kohlenwasserstoffoxyrest darstellt, X^1 ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom darstellt, n eine Zahl darstellt, die dem Ausdruck $0 \leq n \leq a$ genügt, und a eine Wertigkeit von A darstellt.

[0033] X^1 in der vorstehenden allgemeinen Formel (1) stellt vorzugsweise ein Halogenatom dar, und spezifische Beispiele davon schließen ein Floratom, Chloratom, Bromatom und Iodatom ein, und ein Chloratom ist besonders bevorzugt.

[0034] Das Metallatom in der allgemeinen Formel (1) stellt ein Atom der Metallelemente der Gruppe XIV dar. Das Atom der Metallelemente der Gruppe XIV ist vorzugsweise ein Zinnatom oder ein Bleiatom und besonders bevorzugt ein Zinnatom.

[0035] R^1 in der vorstehenden allgemeinen Formel (1) ist vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffoxyrest, und spezifische Beispiele davon sind Methoxy-, Ethoxy-, Tetra-n-propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, tert-Butoxy-, Phenoxy- und Pentafluorphenoxyreste. Ein Alkoxy- oder Aryloxyrest ist bevorzugt und ein Alkoxyrest ist stärker bevorzugt.

[0036] a ist 2 oder 4. n stellt eine Zahl dar, die dem Ausdruck $0 \leq n \leq a$ genügt, und beträgt vorzugsweise 0 oder a, besonders bevorzugt ist $a = n = 4$.

[0037] Wenn A ein Zinnatom mit einer Wertigkeit von 4 darstellt, schließen spezifische Beispiele davon Tetraalkylzinn, wie Tetramethylzinn, Tetraethylzinn, Tetra-n-propylzinn oder Tetra-n-butylzinn; Tetraarylzinn, wie Tetraphenylzinn oder Tetrakis(pentafluorphenyl)zinn; Trialkylzinnchlorid, wie Trimethylzinnchlorid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-propylzinnchlorid oder Tri-n-butylzinnchlorid; Dialkylzinnndichlorid, wie Dimethylzinnndichlorid, Diethylzinnndichlorid, Dipropylzinnndichlorid oder Di-n-butylzinnndichlorid; Alkylzinntrichlorid, wie Methylzinntrichlorid, Ethylzinntrichlorid, n-Propylzinntrichlorid oder n-Butylzinntrichlorid; Tetrahalogenzinn, wie Tetrachlorzinn; Tetraalkoxyzinn, wie Tetramethoxyzinn, Tetraethoxyzinn, Tetra-n-propoxyzinn, Tetra-isopropoxyzinn, Tetra-n-butoxyzinn oder Tetratert-butoxyzinn; Tetraaryloxyzinn, wie Tetraphenoxyzinn oder Tetrakis(pentafluorphenoxy)zinn, ein.

[0038] Es schließt ferner Verbindungen ein, in welchen Chlorid durch Fluorid, Bromid oder Iodid ersetzt ist.

[0039] Wenn A ein Zinnatom mit einer Wertigkeit von 2 darstellt, sind spezifische Beispiele davon Zinn(II)ethoxid, Zinn(II)methoxid, Zinn(II)oxalat, Zinn(II)-2,4-pentandionat, Zinn(II)tartrat, Bis(2-ethylhexanoat)zinn(II), Bis(neodecanoat)zinn(II),

Zinn(II)bromid, Zinn(II)chlorid, Zinn(II)fluorid und Zinn(II)iodid.

[0040] Die Verbindung ist vorzugsweise eine Zinnverbindung, wobei R¹ in der allgemeinen Formel (1) Alkoxy oder Aryloxy darstellt und n die Bedeutung a hat, oder eine Zinnverbindung, wobei X¹ ein Halogenatom darstellt und n die Bedeutung 0 hat, stärker bevorzugt Zinntetramethoxid, Zinntetraethoxid, Zinntetra-n-propoxid, Zinntetra-isopropoxid, Zinntetra-n-butoxid, Zinntetra-tert-butoxid, Zinntetraphenoxid, Tetrakis(pentafluorophenoxy)zinn, Zinn(II)ethoxid, Zinn(II)methoxid, Zinntetrafluorid, Zinntetrachlorid, Zinntetrabromid, Zinntetraiodid, Zinn(II)bromid, Zinn(II)chlorid, Zinn(II)fluorid oder Zinn(II)iodid, weiter bevorzugt Zinntetramethoxid, Zinntetraethoxid, Tetra-n-propoxid, Zinntetra-isopropoxid, Zinntetra-n-butoxid, Zinntetra-tert-butoxid, Zinntetraphenoxid, Tetrakis(pentafluorophenoxy)zinn, Zinn(II)ethoxid oder Zinn(II)methoxid.

[0041] Wenn die Verbindungen der Metallelemente der Gruppe XIV verwendet werden, können Polymere höheren Molekulargewichtes oder breiterer Molekulargewichtsverteilung erhalten werden.

[0042] Der aktiven Wasserstoff aufweisende funktionelle Rest oder der Nicht-Protonen abgebende funktionelle Lewis-Base-Rest, welcher in den (c) Verbindungen enthalten ist, die einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest und einen Elektronen entziehenden Rest enthalten, sowie die Verbindung (c), die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird gewöhnlich mit der Metallverbindung (b) umgesetzt.

[0043] Wie hier verwendet, sind der aktiven Wasserstoff aufweisende funktionelle Rest oder der Nicht-Protonen abgebende funktionelle Lewis-Base-Rest dieselben wie solche, die jeweils vorher beschrieben wurden.

[0044] Die Verbindung (c) weist einen Elektronen entziehenden Rest auf, und eine Substituentenkonstante ρ in der Hammett-Regel kann als Index des Elektronen entziehenden Rests verwendet werden. Ein eine positive Substituentenkonstante ρ in der Hammett-Regel aufweisender Rest entspricht einem Elektronen entziehenden Rest.

[0045] Spezifische Beispiele des Elektronen entziehenden Rest sind Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Iodat und Cyano-, Nitro-, Phenyl-, Acetyl-, Carbonyl-, Thionyl-, Sulfon- und Carboxylreste.

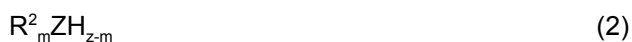
[0046] Die Verbindung (c) kann viele Arten von und/oder viele aktiven Wasserstoff aufweisende funktionelle Reste oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest und einen

Elektronen entziehenden Rest enthalten.

[0047] Ferner können in der Verbindung (c) der Nicht-Protonen abgebende funktionelle Lewis-Base-Rest und der Elektronen entziehende Rest dieselben sein. In diesem Fall kann die Verbindung (c) nur einen funktionellen Rest haben.

[0048] Die Verbindung (c) ist vorzugsweise eine Verbindung, die einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest und einen Elektronen entziehenden Rest enthält. Beispiele davon sind Amine, Phosphine, Alkohole, Phenole, Thiole, Thiophenole, Carbonsäuren und Sulfonsäuren, welche einen Elektronen entziehenden Rest enthalten.

[0049] Die Verbindung (c) ist stärker bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel (2):



wobei R² einen Elektronen entziehenden Rest oder einen einen Elektronen entziehenden Rest aufweisenden Rest darstellt, Z ein Atom der Elemente der Gruppe XV oder der Elemente der Gruppe XVI darstellt, und H ein Wasserstoffatom darstellt. z ist eine Wertigkeit von Z und stellt 2 oder 3 dar, und m ist 1, wenn z die Bedeutung 2 hat, und m ist 1 oder 2, wenn z die Bedeutung 3 hat.

[0050] Beispiele des einen Elektronen entziehenden Rest aufweisenden Rests in R² der allgemeinen Formel (2) sind halogenierte Alkyl-, halogenierte Aryl-, Arylreste mit Cyanrest und nitrierte Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen und Esterreste.

[0051] Spezifische Beispiele des halogenierten Alkylrests schließen Fluormethyl-, Chlormethyl-, Brommethyl-, Iodmethyl-, Difluormethyl-, Dichlormethyl-, Dibrommethyl-, Diiodmethyl-, Trifluormethyl-, Trichlormethyl-, Tribrommethyl-, Triiodmethyl-, 2,2,2-Trifluorethyl-, 2,2,2-Trichlorethyl-, 2,2,2-Tribromethyl-, 2,2,2-Triiodethyl-, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl-, 2,2,3,3,3-Pentachlorpropyl-, 2,2,3,3,3-Pentabrompropyl-, 2,2,3,3,3-Pentaiodpropyl-, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethyl-, 2,2,2-Trichlor-1-trichlormethylethyl-, 2,2,2-Tribrom-1-tribrommethylethyl-, 2,2,2-Triiod-1-triiodmethylethyl-, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trifluormethylpropyl-, 1,1,1,3,3,3-Hexachlor-2-trichlormethylpropyl-, 1,1,1,3,3,3-Hexabrom-2-tribrommethylpropyl- und 1,1,1,3,3,3-Hexaiod-2-triiodmethylpropylreste ein.

[0052] Spezifische Beispiele des halogenierten Arylrests schließen 2-Fluorphenyl-, 3-Fluorphenyl-, 4-Fluorphenyl-, 2-Chlorphenyl-, 3-Chlorphenyl-, 4-Chlorphenyl-, 2-Bromphenyl-, 3-Bromphenyl-, 4-Bromphenyl-, 2-Iodphenyl-, 3-Iodphenyl-, 4-Iodphenyl-, 2,6-Difluorphenyl-, 3,5-Difluorphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl-, 3,5-Dichlorphenyl-, 2,6-Dibrom-

phenyl-, 3,5-Dibromphenyl-2,6-Diiodphenyl-, 3,5-Diiodphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl-, 2,4,6-Trichlorphenyl-, 2,4,6-Tribromphenyl-, 2,4,6-Triiodphenyl-, Pentafluorphenyl-, Pentachlorphenyl-, Pentabromphenyl-, Pentaiodphenyl-, 2-(Trifluormethyl)phenyl-, 3-(Trifluormethyl)phenyl-, 4-(Trifluormethyl)phenyl-, 2,6-Di(trifluormethyl)phenyl-, 3,5-Di(trifluormethyl)phenyl- und 2,4,6-Tri(trifluormethyl)phenylreste ein.

[0053] Spezifische Beispiele des Arylrests mit Cyanrest schließen 2-Cyanophenyl-, 3-Cyanophenyl- und 4-Cyanophenylreste ein.

[0054] Spezifische Beispiele des nitrierten Arylrests schließen 2-Nitrophenyl-, 3-Nitrophenyl- und 4-Nitrophenylreste ein.

[0055] Spezifische Beispiele des Esterrests schließen Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, n-Propyloxycarbonyl-, Isopropyloxycarbonyl-, Phenoxy-carbonyl-, Trifluormethyloxycarbonyl- und Pentafluorphenyloxycarbonylreste ein.

[0056] R^2 in der allgemeinen Formel (2) ist vorzugsweise ein halogenierter Alkylrest oder ein halogener Arylrest und stärker bevorzugt ein Fluormethyl-, Difluormethyl-, Trifluormethyl-, 2,2,2-Trifluorethyl-, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl-, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethyl-, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trifluormethylpropyl-, 4-Fluorphenyl-, 2,6-Difluorphenyl-, 3,5-Difluorphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl- oder Pentafluorphenyl-, weiter bevorzugt ein Trifluormethyl-, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethyl-, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trifluormethylpropyl- oder Pentafluorphenylrest.

[0057] Z in der allgemeinen Formel (2) stellt ein Atom der Elemente der Gruppe XV oder Elemente der Gruppe XVI des Periodensystems der Elemente dar. Spezifische Beispiele von Z schließen ein Stickstoffatom, Phosphoratom, Sauerstoffatom und Schwefelatom ein. Ein Stickstoffatom oder Sauerstoffatom ist bevorzugt und ein Sauerstoffatom ist stärker bevorzugt.

[0058] z ist eine Wertigkeit von Z, zum Beispiel hat z die Bedeutung 3, wenn Z ein Stickstoffatom oder ein Phosphoratom ist und hat z die Bedeutung 2, wenn Z ein Sauerstoffatom oder Schwefelatom ist. m ist 1, wenn z 2 ist und m ist 1 oder 2, wenn z die Bedeutung 3 hat.

[0059] Spezifische Beispiele der Amine der Verbindung (c) schließen Di(fluormethyl)amin, Di(chlormethyl)amin, Di(brommethyl)amin, Di(iodmethyl)amin, Di(difluormethyl)amin, Di(dichlormethyl)amin, Di(dibrommethyl)amin, Di(diiodmethyl)amin, Di(trifluormethyl)amin, Di(trichlormethyl)amin, Di(tribrommethyl)amin, Di(triiodmethyl)amin, Di(2,2,2-trifluorethyl)amin, Di(2,2,2-trichlorethyl)amin, Di(2,2,2-tribrommethyl)amin, Di(2,2,2-triiodmethyl)amin, Di(2,2,2-trifluorpropyl)amin, Di(2,2,3,3,3-pentafluorpropyl)amin, Di(2,2,3,3,3-pentachlorpropyl)amin, Di(2,2,3,3,3-pentabrompropyl)amin, Di(2,2,3,3,3-pentaiodpropyl)amin, Di(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethyl)amin, Di(2,2,2-trichlor-1-trichlormethylethyl)amin, Di(2,2,2-tribrom-1-tribrommethyl)amin, Di(2,2,2-triiod-1-triiodmethyl)amin, Di(1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-trifluormethylpropyl)amin, Di(1,1,1,3,3,3-hexachlor-2-trichlormethylpropyl)amin, Di(1,1,1,3,3,3-hexabrom-2-tribrommethylpropyl)amin, Di(1,1,1,3,3,3-hexaiod-2-triiodmethylpropyl)amin, Di(2-fluorphenyl)amin, Di(3-fluorphenyl)amin, Di(4-fluorphenyl)amin, Di(2-chlorphenyl)amin, Di(3-chlorphenyl)amin, Di(4-chlorphenyl)amin, Di(2-bromphenyl)amin, Di(3-bromphenyl)amin, Di(4-bromphenyl)amin, Di(2-iodphenyl)amin, Di(3-iodphenyl)amin, Di(4-iodphenyl)amin, Di(2,6-difluorphenyl)amin, Di(3,5-difluorphenyl)amin, Di(2,6-dichlorphenyl)amin, Di(3,5-dichlorphenyl)amin, Di(2,6-dibromphenyl)amin, Di(3,5-dibromphenyl)amin, Di(2,6-diiodphenyl)amin, Di(3,5-diiodphenyl)amin, Di(2,4,6-trifluorphenyl)amin, Di(2,4,6-trichlorphenyl)amin, Di(2,4,6-tribromphenyl)amin, Di(2,4,6-triiodphenyl)amin, Di(pentafluorphenyl)amin, Di(pentachlorphenyl)amin, Di(pentabromphenyl)amin, Di(pentaiodphenyl)amin, Di(2-(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(3-(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(4-(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(2,6-di(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(3,5-di(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(2,4,6-tri(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(2-cyanophenyl)amin, (3-Cyanophenyl)amin, Di(4-cyanophenyl)amin, Di(2-nitrophenyl)amin, Di(3-nitrophenyl)amin und Di(4-nitrophenyl)amin ein. Es schließt ferner Phosphinverbindungen ein, in welcher ein Stickstoffatom durch ein Phosphoratom ersetzt ist. Diese Phosphinverbindungen sind Verbindungen, wobei das Amin der vorstehenden spezifischen Beispiele durch Phosphin ersetzt ist.

romethyl)amin, Di(2,2,2-triiodethyl)amin, Di(2,2,3,3,3-pentafluorpropyl)amin, Di(2,2,3,3,3-pentachlorpropyl)amin, Di(2,2,3,3,3-pentabrompropyl)amin, Di(2,2,3,3,3-pentaiodpropyl)amin, Di(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethyl)amin, Di(2,2,2-trichlor-1-trichlormethylethyl)amin, Di(2,2,2-tribrom-1-tribrommethyl)amin, Di(2,2,2-triiod-1-triiodmethyl)amin, Di(1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-trifluormethylpropyl)amin, Di(1,1,1,3,3,3-hexachlor-2-trichlormethylpropyl)amin, Di(1,1,1,3,3,3-hexabrom-2-tribrommethylpropyl)amin, Di(1,1,1,3,3,3-hexaiod-2-triiodmethylpropyl)amin, Di(2-fluorphenyl)amin, Di(3-fluorphenyl)amin, Di(4-fluorphenyl)amin, Di(2-chlorphenyl)amin, Di(3-chlorphenyl)amin, Di(4-chlorphenyl)amin, Di(2-bromphenyl)amin, Di(3-bromphenyl)amin, Di(4-bromphenyl)amin, Di(2-iodphenyl)amin, Di(3-iodphenyl)amin, Di(4-iodphenyl)amin, Di(2,6-difluorphenyl)amin, Di(3,5-difluorphenyl)amin, Di(2,6-dichlorphenyl)amin, Di(3,5-dichlorphenyl)amin, Di(2,6-dibromphenyl)amin, Di(3,5-dibromphenyl)amin, Di(2,6-diiodphenyl)amin, Di(3,5-diiodphenyl)amin, Di(2,4,6-trifluorphenyl)amin, Di(2,4,6-trichlorphenyl)amin, Di(2,4,6-tribromphenyl)amin, Di(2,4,6-triiodphenyl)amin, Di(pentafluorphenyl)amin, Di(pentachlorphenyl)amin, Di(pentabromphenyl)amin, Di(pentaiodphenyl)amin, Di(2-(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(3-(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(4-(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(2,6-di(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(3,5-di(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(2,4,6-tri(trifluormethyl)phenyl)amin, Di(2-cyanophenyl)amin, (3-Cyanophenyl)amin, Di(4-cyanophenyl)amin, Di(2-nitrophenyl)amin, Di(3-nitrophenyl)amin und Di(4-nitrophenyl)amin ein. Es schließt ferner Phosphinverbindungen ein, in welcher ein Stickstoffatom durch ein Phosphoratom ersetzt ist. Diese Phosphinverbindungen sind Verbindungen, wobei das Amin der vorstehenden spezifischen Beispiele durch Phosphin ersetzt ist.

[0060] Spezifische Beispiele der Alkohole der Verbindung (c) schließen Flormethanol, Chlormethanol, Brommethanol, Iodmethanol, Difluormethanol, Dichlormethanol, Dibrommethanol, Diiodmethanol, Trifluormethanol, Trichlormethanol, Tribrommethanol, Triiodmethanol, 2,2,2-Trifluorethanol, 2,2,2-Trichlorethanol, 2,2,2-Tribromethanol, 2,2,2-Triiodethanol, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropanol, 2,2,3,3,3-Pentachlorpropanol, 2,2,3,3,3-Pentabrompropanol, 2,2,3,3,3-Pentaiodpropanol, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethanol, 2,2,2-Trichlor-1-trichlormethylethanol, 2,2,2-Tribrom-1-tribrommethyl)ethanol, 2,2,2-Triiod-1-triiodmethyl)ethanol, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trifluormethylpropanol, 1,1,1,3,3,3-Hexachlor-2-trichlormethylpropanol, 1,1,1,3,3,3-Hexabrom-2-tribrommethylpropanol und 1,1,1,3,3,3-Hexaiod-2-triiodmethylpropanol ein. Es schließt ferner Thiolverbindungen ein, in welchen ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt ist. Diese Thiolver-

bindungen sind Verbindungen, wobei Methanol durch Methanthiol ersetzt ist, Ethanol durch Ethanthiol ersetzt wird beziehungsweise Propanol durch Propanthiol ersetzt ist.

[0061] Spezifische Beispiele der Phenole der Verbindung (c) sind 2-Fluorphenol, 3-Fluorphenol, 4-Fluorphenol, 2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol, 2-Bromphenol, 3-Bromphenol, 4-Bromphenol, 2-Iodphenol, 3-Iodphenol, 4-Iodphenol, 2,6-Difluorphenol, 3,5-Difluorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 3,5-Dichlorphenol, 2,6-Dibromphenol, 3,5-Dibromphenol, 2,6-Diiodphenol, 3,5-Diiodphenol, 2,4,6-Trifluorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,4,6-Tribromphenol, 2,4,6-Triiodphenol, Pentafluorphenol, Pentachlorphenol, Pentabromphenol, Pentaiodphenol, 2-(Trifluormethyl)phenol, 3-(Trifluormethyl)phenol, 4-(Trifluormethyl)phenol, 2,6-Di(trifluormethyl)phenol, 3,5-Di(trifluormethyl)phenol, 2,4,6-Tri(trifluormethyl)phenol, 2-Cyanophenol, 3-Cyanophenol, 4-Cyanophenol, 2-Nitrophenol, 3-Nitrophenol und 4-Nitrophenol. Es schließt ferner Thiophenolverbindungen ein, in welchen ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt ist. Diese Thiophenolverbindungen sind Verbindungen, wobei Phenol der vorstehenden spezifischen Beispiele durch Propanthiol ersetzt ist.

[0062] Spezifische Beispiele der Carbonsäuren der Verbindung (c) sind 2-Fluorbenzoesäure, 3-Fluorbenzoesäure, 4-Fluorbenzoesäure, 2,3-Difluorbenzoesäure, 2,4-Difluorbenzoesäure, 2,5-Difluorbenzoesäure, 2,6-Difluorbenzoesäure, 2,3,4-Trifluorbenzoesäure, 2,3,5-Trifluorbenzoesäure, 2,3,6-Trifluorbenzoesäure, 2,4,5-Trifluorbenzoesäure, 2,4,6-Trifluorbenzoesäure, 2,3,4,5-Tetrafluorbenzoesäure, 2,3,4,6-Tetrafluorbenzoesäure, Pentafluorbenzoesäure, Fluoressigsäure, Difluoressigsäure, Trifluoressigsäure, Pentafluorethylcarbonsäure, Heptafluorpropylcarbonsäure und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propylcarbonsäure.

[0063] Spezifische Beispiele der Sulfonsäuren der Verbindung (c) sind Fluormethanesulfonsäure, Difluormethansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Pentafluorethansulfonsäure, Heptafluorpropansulfonsäure und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfonsäure.

[0064] In der Verbindung (c) schließen bevorzugte Beispiele der Amine Di(trifluormethyl)amin, Di(2,2,2-trifluorethyl)amin, Di(2,2,3,3,3-pentafluorpropyl)amin, Di(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethyl)amin, Di(1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-trifluormethylpropyl)amin und Di(pentafluorphenyl)amin ein; bevorzugte Beispiele der Alkohole schließen Trifluormethanol, 2,2,2-Trifluorethanol, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropanol, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethanol und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trifluormethylpropanol ein; bevorzugte Beispiele der Phenole schließen 2-Fluorphenol, 3-Fluorphenol, 4-Fluorphenol, 2,6-Difluor-

phenol, 3,5-Difluorphenol, 2,4,6-Trifluorphenol, Pentafluorphenol, 2-(Trifluormethyl)phenol, 3-(Trifluormethyl)phenol, 4-(Trifluormethyl)phenol, 2,6-Di(trifluormethyl)phenol, 3,5-Di(trifluormethyl)phenol und 2,4,6-Tri(trifluormethyl)phenol ein; bevorzugte Beispiele der Carbonsäuren schließen Pentafluorbenzoesäure und Trifluoressigsäure ein; und bevorzugte Beispiele der Sulfonsäuren schließen Trifluormethansulfonsäure ein.

[0065] Die Verbindung (c) ist vorzugsweise Di(trifluormethyl)amin, Di(pentafluorphenyl)amin, Trifluormethanol, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethanol, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trifluormethylpropanol, 4-Fluorphenol, 2,6-Difluorphenol, 2,4,6-Trifluorphenol, Pentafluorphenol, 4-(Trifluormethyl)phenol, 2,6-Di(trifluormethyl)phenol oder 2,4,6-Tri(trifluormethyl)phenol und stärker bevorzugt Pentafluorphenol oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trifluormethylpropanol (Trivialname: Perfluor-tert-butanol).

(a) Modifizierte Teilchen

[0066] Die modifizierten Teilchen der vorliegenden Erfindung werden durch Kontaktieren von Teilchen (a) mit einer Metallverbindung (b) und Kontaktieren der so erhaltenen Teilchen mit einer Verbindung (c), welche einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest und einen Elektronen entziehenden Rest enthält, erhalten.

[0067] Der Kontakt von (a) mit (b) und der nachfolgende Kontakt der so erhaltenen Teilchen mit (c) werden vorzugsweise unter einer Atmosphäre eines inerten Gases durchgeführt. Die Kontakttemperatur liegt allgemein innerhalb eines Bereichs von -80°C bis 200°C , vorzugsweise von -20°C bis 180°C und stärker bevorzugt von 0°C bis 150°C . Die Kontaktzeit liegt gewöhnlich innerhalb eines Bereichs von einer Minute bis 48 Stunden und vorzugsweise von 10 Minuten bis 24 Stunden. Vorzugsweise wird ein Lösungsmittel verwendet, und das zu verwendende Lösungsmittel ist vorzugsweise ein aliphatisches oder aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel, welches zu (a), (b) und (c) inert ist. Beispiele des aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittels sind Butan, Pentan, Hexan, Heptan und Octan. Beispiele des aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittels sind Benzol, Toluol und Xylol. In einer anderen Ausführungsform kann jedes Gemisch, das durch willkürliches Mischen dieser Kohlenwasserstofflösungsmittel erhalten wird, verwendet werden.

[0068] Das Kontaktverfahren für (a) und (b) und das nachfolgende Kontaktverfahren für die so erhaltenen Teilchen und (c) können dasselbe oder verschieden sein.

[0069] Die durch Kontakt behandelten Teilchen kön-

nen bei jedem Kontaktstadium einem Isolierungsverfahren unterzogen werden oder nicht, aber die behandelten Teilchen werden nach Kontaktieren bei jedem Kontaktschritt vorzugsweise isoliert. Beispiele des Isolierungsverfahrens schließen Verfahren des Dekantierens einer Überstandsflüssigkeit des so erhaltenen Gemisches, ein Verfahren des Filtrierens der behandelten Teilchen und des Waschens mit einem inerten Lösungsmittel, ein Verfahren des Filtrierens der behandelten Teilchen, des Waschens mit einem inerten Lösungsmittel, und des Trocknens bei vermindertem Druck oder in einem inerten Gasstrom, und ein Verfahren des Abdestillierens eines Lösungsmittels bei Kontaktbehandlung bei vermindertem Druck oder in einem inerten Gasstrom ein. Wenn der Isolierungsverfahrensschritt der so erhaltenen behandelten Teilchen nicht durchgeführt wird, können die so erhaltenen Teilchen in einer Behandlungsflüssigkeit in der Polymerisationsreaktion in einem Zustand, in dem sie in einem inerten Lösungsmittel suspendiert sind, verwendet werden.

[0070] Bei der Herstellung der modifizierten Teilchen der vorliegenden Erfindung beträgt hinsichtlich der Menge von (b) zu (a) die Menge der Atome von Metallverbindung (b), welche in den Teilchen enthalten ist, die durch Kontaktieren von (a) mit (b) erhalten werden, vorzugsweise 0,1 mmol oder mehr bezüglich des Mole der Atome, welche in 1 g Teilchen enthalten sind, und liegt stärker bevorzugt innerhalb eines Bereichs von 0,5 bis 20 mmol. Hinsichtlich der Menge von (c) liegt das Molverhältnis [(c)/(b)] der Verbindung (c), die einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Base-Rest und einen Elektronen entziehenden Rest enthält, zu den Atomen der Metallverbindung (b), welche in 1 g Teilchen enthalten sind, vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 0,01 bis 100, stärker bevorzugt von 0,05 bis 20 und weiter bevorzugt von 0,1 bis 10.

[0071] Die modifizierten Teilchen der vorliegenden Erfindung können als Träger zum Trägern einer Katalysatorkomponente für die Olefinpolymerisation, wie eine Übergangsmetallverbindung, verwendet werden und werden vorzugsweise in der Polymerisation verwendet, die mit der Erzeugung von Polymerteilchen verbunden ist. Die modifizierten Teilchen der vorliegenden Erfindung können als Katalysatorkomponente für die Olefinpolymerisation dienen. Der Katalysator für die Olefinpolymerisation, der durch Verwendung der modifizierten Teilchen der vorliegenden Erfindung erhalten wird, schließt zum Beispiel einen Katalysator, der durch Kontaktieren der modifizierten Teilchen (A) mit einer Übergangsmetallverbindung (B) hergestellt wird, oder einen Katalysator, der durch Kontaktieren der modifizierten Teilchen (A) hergestellt wird, eine Übergangsmetallverbindung (B) und eine Organometallverbindung (C) ein. Der letztere ist wegen seiner höheren Aktivität bevorzugt.

(B) Übergangsmetallverbindung

[0072] Jede Übergangsmetallverbindung kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, soweit sie eine Aktivität auf die Olefinpolymerisation aufweist, aber das Übergangsmetall ist vorzugsweise eines der Elemente der Gruppe IV oder der Lanthanoidenreihe des Periodensystems der Elemente (1993, IUPAC). Eine stärker bevorzugte Übergangsmetallverbindung ist eine Metallocenübergangsmetallverbindung.

[0073] Die Metallocenübergangsmetallverbindung ist zum Beispiel eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel (3):



wobei M ein Atom der Übergangsmetalle der Elemente der Gruppe IV oder der Lanthanoidenreihe des Periodensystems der Elemente (1993, IUPAC) darstellt. L stellt einen Rest mit einem Anionenskelett vom Cyclopentadientyp oder einen Rest dar, der ein Heteroatom enthält, von welchem mindestens eines ein Rest mit einem Anionenskelett vom Cyclopentadientyp ist. Eine Mehrzahl von L kann gleich oder verschieden sein oder können miteinander verbrückt sein. R³ stellt ein Halogenatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen dar. a ist eine Zahl, welche dem Ausdruck 0 < a ≤ p genügt, und p stellt eine Wertigkeit des Übergangsmetallatoms M dar.

[0074] Beispiele des Übergangsmetallatoms der Elemente der Gruppe IV des Periodensystems schließen ein Titanatom, Zirkoniumatom und Hafniumatom ein. Beispiele des Übergangsmetallatoms der Lanthanoidenreihe schließen ein Samariumatom ein. Bevorzugtes Übergangsmetallatom ist ein Titanatom, Zirkoniumatom oder Hafniumatom.

[0075] Beispiele des Rests mit einem Anionenskelett vom Cyclopentadientyp sind ein η⁵-Cyclopentadienylrest, ein η⁵-substituierter Cyclopentadienylrest und ein polycyclischer Rest mit einem Anionenskelett vom Cyclopentadientyp. Beispiele des Substituenten für den η⁵-substituierten Cyclopentadienylrest schließen einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und einen Silylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder dergleichen ein. Beispiele des polycyclischen Rests mit einem Anionenskelett vom Cyclopentadientyp schließen η⁵-Indenyl- und η⁵-Fluorenylgruppen ein.

[0076] Beispiele des Heteroatoms im Rest, der ein Heteroatom enthält, schließen Stickstoffatom, Sauerstoffatom und Schwefelatom ein. Beispiele des Rests mit einem Heteroatom schließen Kohlenwasserstoffamino-, Kohlenwasserstoffphosphino-, Kohlenwas-

serstoffoxy- und Kohlenwasserstoffthioester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ein, und Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Dialkylamino-, Diarylamino-, Dialkylsulfino- und Diarylphosphinoreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen sind bevorzugt.

[0077] Spezifische Beispiele des η^5 -substituierten Cyclopentadienylrests sind η^5 -Methylcyclopentadienyl-, η^5 -Ethylcyclopentadienyl-, η^5 -n-Propylcyclopentadienyl-, η^5 -Isopropylcyclopentadienyl-, η^5 -n-Butylcyclopentadienyl-, η^5 -Isobutylcyclopentadienyl-, η^5 -sek-Butylcyclopentadienyl-, η^5 -tert-Butylcyclopentadienyl-, η^5 -1,2-Dimethylcyclopentadienyl-, η^5 -1,3-Dimethylcyclopentadienyl-, η^5 -1,2,3-Trimethylcyclopentadienyl-, η^5 -1,2,4-Trimethylcyclopentadienyl-, η^5 -Tetramethylcyclopentadienyl-, η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- und η^5 -Trimethylsilylcyclopentadienylgruppen.

[0078] Spezifische Beispiele des polycyclischen Rests mit einem Anionenskelett vom Cyclopentadienyltyp sind η^5 -Indenyl-, η^5 -2-Methylindenyl-, η^5 -4-Methylindenyl-, η^5 -4,5,6,7-Tetrahydroindenyl- und η^5 -Fluorenylgruppen.

[0079] Spezifische Beispiele des Rests, der ein Heteroatom enthält, sind Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Phenoxy-, Thiomethoxy-, Dimethylamino-, Diethylamino-, Dipropylamino-, Dibutylamino-, Diphenylamino-, Pyrrolyl- und Dimethylphosphinogruppen.

[0080] Reste mit einem Anionenskelett vom Cyclopentadienyltyp aneinander und ein Rest mit einem Anionenskelett vom Cyclopentadienyltyp und ein Rest, der ein Heteroatom enthält, können überbrückt werden. In diesem Fall können diese durch einen Alkylrest, wie einer Ethylen- oder Propylengruppe; einen substituierten Alkylrest, wie einer Dimethylmethyl- oder Diphenylmethylengruppe; oder einen substituierten Silylenrest, wie Silylen, Dimethylsilylen, Diphenylsilylen oder Tetramethyldisilylen, überbrückt sein.

[0081] Beispiele von R^3 schließen ein Halogenatom, wie ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Iodat; und einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Phenyl- oder Benzylgruppe, ein. R^3 ist vorzugsweise ein Chloratom, eine Methylgruppe oder eine Benzylgruppe.

[0082] Spezifische Beispiele der Metallocenübergangsmetallverbindung, wobei das Übergangsmetallatom M in der allgemeinen Formel (3) ein Zirkoniumatom ist, unter den Metallocenübergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (3) schließen Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, (Cyclopentadienyl)(dimethylamid)zirkoniumdichlorid, (Cyclopentadienyl)(phenoxy)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylamid)(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, Bis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl, Bis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl, und Dimethylsilyl(tert-butylamid)(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl ein.

[0083] Es schließt ferner Verbindungen ein, wobei das Zirkonium in den vorstehenden Zirkoniumverbindungen durch Titan oder Hafnium ersetzt ist.

[0084] Diese Metallocenübergangsmetallverbindungen können alleine oder in Kombination verwendet werden.

(C) Organoaluminiumverbindung

[0085] Als die Organoaluminiumverbindung von Komponente (C), die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, können bekannte Organoaluminiumverbindungen verwendet werden. Sie sind vorzugsweise Organoaluminiumverbindungen der folgenden allgemeinen Formel (4):



wobei R^4 einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, X^2 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom darstellt, und b eine Zahl darstellt, die dem Ausdruck $0 < b \leq 3$ genügt.

[0086] In der allgemeinen Formel (4), welche eine Organoaluminiumverbindung darstellt, schließen spezifische Beispiele von R^4 Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Hexyl-, 2-Methylhexyl- und n-Octylgruppen ein. Ethyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und n-Hexylgruppen sind bevorzugt. Wenn X^2 ein Halogenatom darstellt, schließen spezifische Beispiele davon ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Iodat

ein. Ein Chloratom ist bevorzugt.

[0087] Spezifische Beispiele der Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel (4) $R^4_bAlX^2_{3-b}$ schließen Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium und Trin-octylaluminium; Dialkylaluminiumchloride, wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Di-n-propylaluminiumchlorid, Di-n-butylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid und Di-n-hexylaluminiumchlorid; Alkylaluminiumdichloride, wie Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, n-Propylaluminiumdichlorid, n-Butylaluminiumdichlorid, Isobutylaluminiumdichlorid und n-Hexylaluminiumdichlorid; und Dialkylaluminiumhydride, wie Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Di-n-propylaluminiumhydrid, Di-n-butylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid und Di-n-hexylaluminiumhydrid, ein. Unter diesen Organoaluminiumverbindungen sind Trialkylaluminiumverbindungen bevorzugt und Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium oder Tri-n-hexylaluminium ist stärker bevorzugt und außerdem ist Triisobutylaluminium oder Tri-n-hexylaluminium weiter bevorzugt.

[0088] Diese Organoaluminiumverbindungen können alleine oder in Kombination verwendet werden.

[0089] Der Katalysator für die Olefinpolymerisation der vorliegenden Erfindung kann durch Kontaktieren der modifizierten Teilchen (A), der Übergangsmetallverbindung (B) und der Organometallverbindung (C) erhalten werden. Die Menge der Komponente (B) liegt gewöhnlich innerhalb eines Bereichs von 1×10^{-6} bis 1×10^{-3} Mol pro 1 g der modifizierten Teilchen (A) und vorzugsweise von 5×10^{-6} bis 1×10^{-4} Mol. Andererseits liegt hinsichtlich der Menge der Organometallverbindung (C) das Molverhältnis (C)/(B) der Metallatome der Organometallverbindung (C) zu den Übergangsmetallatomen der Übergangsmetallverbindung (B) vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 0,01 bis 10.000, stärker bevorzugt von 0,1 bis 5.000 und am meisten bevorzugt von 1 bis 2.000. In der vorliegenden Erfindung können (A), (B) und (C) durch Beschicken eines Rektors in willkürlicher Reihenfolge für die Polymerisation verwendet werden. In einer anderen Ausführungsform können willkürliche Komponenten in willkürlichen Kombinationen vorher miteinander kontaktiert werden, und dann kann der Reaktor mit den so erhaltenen und den restlichen Komponenten, wenn überhaupt, beschickt werden.

[0090] In der vorliegenden Erfindung kann das Monomer, das bei der Polymerisation verwendet wird, eines von Olefinen und Diolefinen sein, welche 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Monomere sind nachstehend beschrieben, aber sie sollten nicht darauf beschränkt werden. Spezifische Beispiele des

Olefinen schließen Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 4-Methyl-1-penten und Vinylcyclohexan ein. Die Diolefinverbindungen einschließen zum Beispiel ein konjugiertes Dien und ein nichtkonjugiertes Dien ein. Spezifische Beispiele der Verbindung schließen nichtkonjugierte Diene, wie 1,5-Hexadien, 1,4-Hexadien, 1,4-Pentadien, 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 4-Methyl-1,4-hexadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 7-Methyl-1,6-octadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, Dicyclopentadien, 5-Vinyl-2-norbornen, 5-Methyl-2-2-norbornen, Norbornadien, 5-Methylen-2-norbornen, 1,5-Cyclooctadien und 5,8-Endomethylenhexahydronaphthalen-1; und konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Hexadien, 1,3-Octadien, 1,3-Cyclooctadien und 1,3-Cyclohexadien, ein.

[0091] Spezifische Beispiele des Monomers, welches ein Copolymer bildet, schließen Kombinationen von Ethylen und Propylen, Ethylen und 1-Buten, Ethylen und 1-Hexen und Propylen und 1-Buten ein, sind aber nicht beschränkt auf die vorstehenden Verbindungen. Die vorliegende Erfindung ist zur Herstellung eines Copolymers von Ethylen und einem α -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen geeignet.

[0092] In der vorliegenden Erfindung kann auch eine aromatische Vinylverbindung als das Monomer verwendet werden. Beispiele der aromatischen Vinylverbindung sind Styrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol und Divinylbenzol.

[0093] Das Polymerisationsverfahren ist auch nicht beschränkt, und es kann eine Gasphasenpolymerisation in einem gasförmigen Monomer, Lösungspolymerisation und Aufschlammungspolymerisation unter Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Beispiele des Lösungsmittels, das in der Lösungspolymerisation oder Aufschlammungspolymerisation verwendet wird, schließen aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Butan, Pentan, Heptan und Octan; aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Benzol und Toluol; und halogenierte Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Methylenchlorid, ein. In einer anderen Ausführungsform kann auch das Olefin selbst als das Lösungsmittel verwendet werden. Das Polymerisationsverfahren kann entweder eine diskontinuierliche Polymerisation oder eine kontinuierliche Polymerisation sein. Die Polymerisation kann in zwei oder mehreren Schritten durchgeführt werden, die sich in den Reaktionsbedingungen unterscheiden. Allgemein wird die Polymerisationszeit in Abhängigkeit von den Arten des gewünschten Olefinpolymers und den Reaktionsgeräten bestimmt und kann innerhalb eines Bereichs von einer Minute bis 20 Stunden liegen.

[0094] Die vorliegende Erfindung wird geeigneterweise auf die Polymerisation angewendet, die mit der

Erzeugung von Polymerteilchen verbunden ist (zum Beispiel Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation usw.).

[0095] Die Aufschlammungspolymerisation kann gemäß bekannten Aufschlammungspolymerisationsverfahren und Polymerisationsbedingungen durchgeführt werden, ist aber nicht darauf beschränkt. Ein bevorzugtes Polymerisationsverfahren in einem Aufschlammungsverfahren schließt eine kontinuierliche Polymerisation ein, wobei einem Reaktor ein Monomer (und ein Comonomer), Beschickungen und ein Verdünnungsmittel, wenn erforderlich, kontinuierlich zugeführt werden, und Polymerprodukte kontinuierlich oder regelmäßig aus dem Reaktor entnommen werden. Als Reaktor kann ein Schleifenröhrenreaktor verwendet werden, oder Kombinationen von Rührreaktoren, welche sich voneinander unterscheiden oder sich in den Reaktionsbedingungen unterscheiden, können verwendet werden. Und eine Mehrzahl von Reaktoren kann in Reihe oder parallel oder in Kombination davon verwendet werden.

[0096] Als das Verdünnungsmittel können zum Beispiel ein inertes Verdünnungsmittel (Medium), wie Paraffin, Cycloparaffin oder ein aromatischer Kohlenwasserstoff, verwendet werden. Die Temperatur des Polymerisationsreaktors oder der Reaktionszone kann gewöhnlich innerhalb eines Bereichs von etwa 50°C bis etwa 100°C und vorzugsweise von 60°C bis 80°C liegen. Der Druck kann gewöhnlich innerhalb eines Bereichs von etwa 0,1 MPa bis etwa 10 MPa und vorzugsweise von 0,5 MPa bis 5 MPa variieren. Es ist möglich, einen Druck auszuüben, der das Monomer mit dem Comonomer in Kontakt bringen kann, während ein Katalysator in einem Suspensionszustand gehalten wird und das Medium und mindestens ein Teil des Monomers und Comonomers in einer flüssigen Phase gehalten wird. Demgemäß können das Medium, die Temperatur und der Druck so ausgewählt werden, dass ein Olefinpolymer in der Form von festen Teilchen hergestellt und in dieser Form gesammelt wird.

[0097] Das Molekulargewicht des Olefinpolymers kann durch verschiedene bekannte Mittel, wie Kontrolle der Temperatur der Reaktionszone und Einleitung von Wasserstoff, reguliert werden.

[0098] Die jeweiligen Katalysatorkomponenten und ein Monomer (und Comonomer) können zu einem Reaktor oder einer Reaktionszone durch jedes bekannte Verfahren in jeder Reihenfolge zugegeben werden. Es kann zum Beispiel ein Verfahren des Zugabens der jeweiligen Katalysatoren und der Monomere (und Comonomere) zur Reaktionszone, gleichzeitig oder nacheinander, verwendet werden. Gegebenenfalls kann jede Katalysatorkomponente in einer inerten Atmosphäre vor dem Kontaktieren mit dem Monomer (und Comonomer) vorkontaktiert werden.

[0099] Die Gasphasenpolymerisation kann gemäß bekannter Gasphasenpolymerisationsverfahren und -bedingungen durchgeführt werden, ist aber nicht darauf beschränkt. Als Gasphasenpolymerisationsgerät kann ein Wirbelschichtreaktor, vorzugsweise ein Wirbelschichtreaktor mit einem ausgedehnten Teil, verwendet werden. Ein Reaktionsgerät, das mit einem Rührblatt in einem Reaktionsbehälter bereitgestellt wird, kann auch verwendet werden, ohne ein Problem zu verursachen.

[0100] Als das Verfahren des Zuführens der jeweiligen Komponenten zum Polymerisationsbehälter kann ein Verfahren des Zuführens im wasserfreien Zustand unter Verwendung eines inerten Gases, wie Stickstoff oder Argon, Wasserstoff oder Ethylen, oder ein Verfahren des Zuführens in einem Zustand einer Lösung oder einer Aufschlammung durch Lösen in einem Lösungsmittel oder Verdünnen mit einem Lösungsmittel, verwendet werden. Die jeweiligen Katalysatorkomponenten können getrennt zugeführt werden oder können nach dem Vorkontaktieren von willkürlichen Komponenten in jeder Reihenfolge zugeführt werden.

[0101] Hinsichtlich der Reaktionsbedingungen ist die Temperatur niedriger als die Temperatur, bei welcher das Polymer schmilzt, vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 20°C bis 100°C und besonders bevorzugt von 40°C bis 90°C. Der Druck liegt vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 0,1 MPa bis 5 MPa und stärker bevorzugt von 0,3 MPa bis 4 MPa. Zum Zweck des Einstellens der Schmelzfließeigenschaften des Endprodukts kann Wasserstoff als Molekulargewichtseinstellungsmittel zugegeben werden. Während der Polymerisation liegt ein inertes Gas in einem Mischgas vor.

BEISPIELE

[0102] Die vorliegende Erfindung wird durch das folgende Beispiel und Vergleichsbeispiel ausführlich veranschaulicht, ist aber nicht darauf beschränkt. Die Eigenschaften des Olefinpolymers in den Beispielen wurden durch die folgenden Verfahren bestimmt.

(1) α -Olefingehalt im Copolymer (kurzkettiger Verzweigungsgrad, short chain branching degree): Der α -Olefingehalt im so erhaltenen Polymer (kurzkettiger Verzweigungsgrad) wurde aus einem Infrarotabsorptionsspektrum bestimmt. Die Messung und die Berechnung wurden unter Verwendung einer charakteristischen Absorption durchgeführt, die sich von einem α -Olefin ableitet, z.B. 1375 cm^{-1} (Propylen) und 772 cm^{-1} gemäß einem Verfahren, das in der Literatur „Characterization of polyethylene by infrared absorption spectrum“, verfasst von Takayama und Usami et al., oder Die Makromolekulare Chemie, 177, 461 (1976) McRae, M.A., Madams, W.F.“ beschrieben ist. Das Infrarotabsorptionsspektrum wurde unter

Verwendung eines Infrarotspektrometers (hergestellt von Nippon Bunko Kogyo, FT-IR7300) bestimmt.

[0103] Das SCB wurde als eine kurzkettige Verzweigung pro 1000 Kohlenstoffatomen ausgedrückt.

(2) Schmelzpunkt des Copolymers: Er wurde unter Verwendung eines Differentialscanning-Kalorimeters (hergestellt von Seiko Electronic Co., Ltd., Typ: Seiko SSC-5200) unter den folgenden Bedingungen bestimmt:

Erwärmen: 40°C auf 150°C (10°C/min), 5 Minuten langes Halten

Abkühlen: 150°C auf 40°C (5°C/min), 10 Minuten langes Halten

Messung: 40°C bis 160°C (Erwärmen mit 5°C/min)

(3) Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung: Sie wurden unter Verwendung der Gelpermeationschromatographie (hergestellt von Waters, Typ: 150, C) gemäß den folgenden Bedingungen bestimmt. Die Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) wurde als das Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts zum Zahlenmittel des Molekulargewichts ausgedrückt.

Säule: TSK-Gel GMH-HT

Messtemperatur: eingestellt auf 145°C

Messkonzentration: 10 mg/10 ml Orthodichlorbenzol

Vergleichsbeispiel 1

(1) Kontaktbehandlung von Teilchen (a) mit Trimethylaluminium und nachfolgende Behandlung mit der Verbindung (c)

[0104] Ein 200 ml-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgerüstet war, wurde bei vermindertem Druck getrocknet, und dann wurde die Atmosphäre im Kolben durch Stickstoff ersetzt. Im Kolben wurden 382 g Kieselsäure (hergestellt von Davison Co., Ltd., Sylopol 948; mittlerer Teilchendurchmesser = 64 µm; Porenvolumen = 1,62 ml/g; spezifische Oberfläche = 312 m²/g), die bei 300°C unter Stickstoffstrom wärmebehandelt wurde, gesammelt. 3,3 l Toluol wurden zugegeben und das Gemisch wurde auf 5°C abgekühlt. Eine Lösung von 75 ml Trimethylaluminium in 300 ml Toluol wurde langsam tropfenweise dazugegeben. Nach der Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde das Gemisch 30 Minuten lang bei 5°C gerührt, auf 80°C erwärmt und dann zwei Stunden lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch einen Glasfilter filtriert, und das Filtrat wurde viermal mit Toluol gewaschen. Nach dem Waschen wurden 3,3 l Toluol zugegeben, und das Gemisch wurde auf 5°C abgekühlt. 420 ml Pentafluorphenol (2,0 M Toluollösung) wurden langsam tropfenweise zugegeben. Nach der Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde das Gemisch 30 Minuten lang bei 5°C gerührt, auf 80°C er-

wärmt und dann zwei Stunden lang gerührt. Die feste Verbindung wurde filtriert und viermal mit Toluol gewaschen und dann einmal mit Hexen gewaschen. Die so erhaltene feste Verbindung wurde bei vermindertem Druck getrocknet, wobei 434 g einer fließfähigen festen Verbindung erhalten wurden. Die Konzentration des Aluminiumatoms in der festen Verbindung betrug 1,22 mmol/g, und die Konzentration des Fluoratoms betrug 4,63 mmol/g.

(2) Polymerisation

[0105] Nachdem ein 400 ml-Autoklav (Innenvolumen), der mit einem Rührer ausgerüstet war, bei vermindertem Druck getrocknet worden war und die Atmosphäre durch Argon ersetzt worden war, wurde der Autoklav evakuiert und mit 190 ml Hexan und 10 ml 1-Hexen beschickt und auf 70°C erwärmt. Dann wurde Ethylen zugegeben, so dass ein Partialdruck von 6 kg/cm² erreicht wird, um das System dadurch zu stabilisieren, und es wurde mit 0,25 ml einer Lösung aus Triisobutylaluminium in Heptan, die auf eine Konzentration von 1 mmol/ml eingestellt wurde, beschickt. Dann wurde mit 0,15 ml einer Lösung aus Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid in Toluol, die auf eine Konzentration von 2 µmol/ml eingestellt wurde, beschickt, und es wurde mit 10,2 mg der festen Verbindung, die in (1) erhalten wurde, als feste Katalysatorkomponente beschickt. Die Polymerisation wurde 30 Minuten lang bei 70°C durchgeführt, während mit Ethylen beschickt wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Im Ergebnis wurden 20,34 g Olefinpolymer erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetallatom betrug $1,4 \times 10^8$ g/mol Zr/Stunde, und die Polymerisationsaktivität pro feste Katalysatorkomponente betrug 4000 g/g feste Katalysatorkomponente/Stunde. Das so erhaltene Olefinpolymer wies die folgenden Eigenschaften auf: SCB = 28,40; Schmelzpunkt 85,8°C und 96,9°C; Mw = 82.000; Mw/Mn = 2,6. Das so erhaltene Polymer lag in Form von Teilchen vor.

Beispiel 1

(1) Kontaktbehandlung von Teilchen (a) mit der Metallverbindung (b) und nachfolgende Behandlung mit der Verbindung (c)

[0106] Ein 50 ml-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgerüstet war, wurde bei vermindertem Druck getrocknet, und dann wurde die Atmosphäre im Kolben durch Stickstoff ersetzt. Im Kolben wurden 0,94 g Kieselsäure (hergestellt von Davison Co., Ltd., Sylopol 948; mittlerer Teilchendurchmesser = 55 µm; Porenvolumen = 1,66 ml/g; spezifische Oberfläche = 309 m²/g), die bei 300°C unter Stickstoffstrom wärmebehandelt wurde, gesammelt. 13 ml Toluol wurden dazugegeben, wobei eine Aufschlammung erhalten wurde, und eine Lösung von 0,77 g (1,88

mmol) von Zinntetra-tert-butoxid in 17 ml Toluol wurde langsam tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde zwei Stunden lang bei 80°C gerührt und der Überstand wurde durch Filtration entfernt, und dann wurde die restliche feste Verbindung viermal mit 20 ml Toluol gewaschen. Dann wurden 30 ml Toluol zugegeben, wobei eine Aufschlammung erhalten wurde, und 5,6 ml (5,6 mmol) Pentafluorphenol (1 mol/l, Toluollösung) wurden langsam zugegeben. Das Gemisch wurde zwei Stunden lang bei 80°C gerührt, und der Überstand wurde abfiltriert. Die restliche feste Verbindung wurde viermal mit 20 ml Toluol gewaschen und dann einmal mit 20 ml Hexan gewaschen. Dann wurde die feste Verbindung bei vermindertem Druck getrocknet, wobei eine feste Verbindung mit Fluidität erhalten wurde. Die Konzentration des Zinnatoms in der festen Verbindung betrug 1,0 mmol/g und die Konzentration des Fluoratoms betrug 3,5 mmol/g.

(2) Polymerisation

[0107] Nachdem ein 400 ml-Autoklav (Innenvolumen), der mit einem Rührer ausgerüstet war, bei vermindertem Druck getrocknet worden war und die Atmosphäre im Autoklav durch Argon ersetzt worden war, wurde der Autoklav evakuiert. Er wurde mit 190 ml Hexan und 10 ml 1-Hexen beschickt und auf 70°C erwärmt. Dann wurde Ethylen zugegeben, so dass ein Partialdruck von 6 kg/cm² erreicht wird, um das System dadurch zu stabilisieren, und es wurde mit 0,25 ml einer Lösung aus Triisobutylaluminium in Heptan, die auf eine Konzentration von 1 mmol/ml eingestellt wurde, dazu beschickt. Dann wurde mit 0,5 ml einer Lösung aus Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid in Toluol, die auf eine Konzentration von 2 µmol/ml eingestellt wurde, beschickt, und es wurde mit 92,9 mg der festen Verbindung, die in (1) erhalten wurde, als feste Katalysatorkomponente beschickt. Die Polymerisation wurde 30 Minuten lang bei 70°C durchgeführt, während mit Ethylen beschickt wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Im Ergebnis wurden 7,70 g Olefinpolymer erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetallatom betrug $1,5 \times 10^7$ g/mol Zr/Stunde, und die Polymerisationsaktivität pro feste Katalysatorkomponente betrug 170 g/g feste Katalysatorkomponente/Stunde. Das so erhaltene Olefinpolymer wies die folgenden Eigenschaften auf: SCB = 16,89; Schmelzpunkt 97,6 und 107,7°C; Mw = 220.000; Mw/Mn = 4,2. Das so erhaltene Polymer lag in Form von Teilchen vor.

[0108] Wie vorstehend ausführlich beschrieben, werden gemäß der vorliegenden Erfindung modifizierte Teilchen, welche ein Polymer mit einer hohen Aktivität und einer hervorragenden Form und hervorragenden Eigenschaften von Teilchen unter Verwendung zusammen mit einer Übergangsmetallverbindung bereitstellen können, wenn der Katalysator für die Olefinpolymerisation unter Verwendung einer

Übergangsmetallverbindung auf die Polymerisation, die Polymerteilchen erzeugt, (z.B. Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation usw.) angewendet wird, und welche einen Katalysator bereitstellen können, der in der Lage ist, ein gewünschtes Copolymer wegen verhältnismäßig wenigen kurzketigen Verzweigungen (SCB) bei der Herstellung eines Copolymers stabil herzustellen; ein Träger, zusammengesetzt aus den Teilchen; eine Katalysatorkomponente für die Olefinpolymerisation, zusammengesetzt aus den Teilchen; ein Katalysator für die Olefinpolymerisation unter Verwendung der Teilchen; und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung des Katalysators, bereitgestellt.

Patentansprüche

1. Modifizierte Teilchen (A), erhältlich durch Kontaktieren von Teilchen (a) mit einer Metallverbindung (b), ausgewählt aus Verbindungen von Metallelementen der Gruppe XIV, und anschließendem Kontaktieren der erhaltenen Teilchen mit einer Verbindung (c), welche einen aktiven Wasserstoff aufweisenden funktionellen Rest oder einen Nicht-Protonen abgebenden funktionellen Lewis-Base-Rest und einen Elektronen entziehenden Rest enthält.

2. Modifizierte Teilchen gemäß Anspruch 1, wobei die Metallverbindung (b) eine Verbindung der Formel (1)



ist,

wobei A ein Atom der Gruppe XIV des Periodensystems der Elemente (1993, IUPAC) darstellt, R¹ einen Kohlenwasserstoff- oder einen Kohlenwasserstoffoxyrest darstellt, X¹ ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom darstellt, n eine Zahl darstellt, die dem Ausdruck $0 \leq n \leq a$ genügt, und a eine Wertigkeit von A darstellt.

3. Modifizierte Teilchen gemäß Anspruch 2, wobei A ein Zinnatom ist.

4. Träger, umfassend modifizierte Teilchen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

5. Katalysatorkomponente für die Olefinpolymerisation, umfassend modifizierte Teilchen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

6. Katalysator für die Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren der modifizierten Teilchen (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einer Übergangsmetallverbindung (B).

7. Katalysator für die Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren der modifizierten Teilchen (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einer

Übergangsmetallverbindung (B) und einer metallorganischen Verbindung (C).

8. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers, welches Polymerisieren eines Olefins in Gegenwart eines Katalysators gemäß Anspruch 6 oder 7 umfasst.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei das Olefin ein Gemisch aus Ethylen und einem α -Olefin ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen