



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 12 411 T3** 2007.10.31

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 068 245 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 12 411.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/06769**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 916 175.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/050318**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **07.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **23.05.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 10/00** (2006.01)
C08F 4/80 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

80018 P **30.03.1998** **US**

117471 P **27.01.1999** **US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**BENNETT, Margaret, Alison, Wilmington, US;
COUGHLIN, Bryan, Edward, Wilmington, US;
CITRON, David, Joel, Wilmington, US; WANG, Lin,
Hockessin, US**

(54) Bezeichnung: **OLEFINPOLYMERISATION**

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

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Polymere mit unterschiedlichen und nützlichen Eigenschaften können anhand von Verfahren unter Verwendung von mindestens zwei Polymerisationskatalysatoren hergestellt werden, von denen mindestens einer ein ausgewählter Eisen- oder Cobaltkatalysator zur Synthese von Polyolefinen ist.

TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] Polyolefine werden am häufigsten anhand von Polymerisationsverfahren hergestellt, bei denen ein Übergangsmetall enthaltendes Katalysatorsystem verwendet wird. In Abhängigkeit von den verwendeten Verfahrensbedingungen und dem gewählten Katalysatorsystem, können Polymere, selbst die aus dem/den gleichen Monomer(en) hergestellten, unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Einige der Eigenschaften, die sich ändern können, sind das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung, die Kristallinität, der Schmelzpunkt, die Verzweigung und die Glasübergangstemperatur. Mit Ausnahme des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung kann sich die Verzweigung auf alle anderen erwähnten Eigenschaften auswirken.

[0003] Es ist bekannt, dass bestimmte Übergangsmetall enthaltende Polymerisationskatalysatoren, enthaltend Eisen oder Cobalt, bei der Polymerisation von Ethylen und Propylen besonders nützlich sind, siehe zum Beispiel US-Patentanmeldungen 08/991372, angemeldet am 16. Dez. 1997, und 09/006031, angemeldet am 12. Jan. 1998 („entsprechen“ den Weltpatentanmeldungen 98/27124 und 98/30612). Es ist auch bekannt, dass Mischungen distinkter Polymere, die sich zum Beispiel hinsichtlich des Molekulargewichts, der Molekulargewichtsverteilung, der Kristallinität und/oder der Verzweigung unterscheiden, im Vergleich zu „einzelnen“ Polymeren vorteilhafte Eigenschaften aufweisen können. So ist zum Beispiel bekannt, dass Polymere mit breiten oder bimodalen Molekulargewichtsverteilungen häufig leichter als Polymere mit schmalerer Molekulargewichtsverteilung schmelzverarbeitet (geformt) werden können. Thermoplaste, wie zum Beispiel kristalline Polymere, können häufig auch durch Mischen mit elastomeren Polymeren zähgemacht werden.

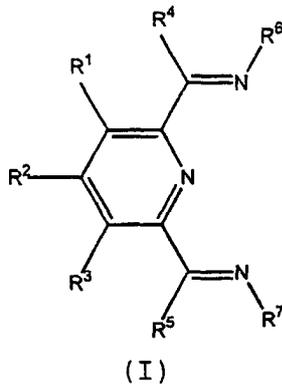
[0004] Deshalb sind Verfahren zur Herstellung von Polymeren nützlich, die inhärent Polymermischungen produzieren, besonders wenn ein späterer getrennter (und teurer) Polymermischschritt vermieden werden kann. Bei diesen Polymerisationen sollte man jedoch daran denken, dass zwei verschiedene Katalysatoren sich gegenseitig beeinflussen oder auf eine derartige Weise interagieren können, um ein einzelnes Polymer zu ergeben.

[0005] Verschiedene Berichte über eine „simultane“ Oligomerisation und Polymerisation von Ethylen zur Bildung (in den meisten Fällen) verzweigter Polyethylene sind in der Literatur erschienen, siehe zum Beispiel Weltpatentanmeldung 90/15085, US-Patente 5,753,785, 5,856,610, 5,686,542, 5,137,994 und 5,071,927, C. Denger, et al., Makromol. Chem. Rapid Commun., Vol. 12, S. 697-701 (1991), und E. A. Benham, et al., Polymer Engineering and Science, Vol. 28, S. 1469-1472 (1988). Keiner dieser Verweise beschreibt spezifisch irgendeines der Verfahren hierin oder irgendeines der hierin beanspruchten verzweigten Homopolyethylene.

ZUSAMMENSETZUNG DER ERFINDUNG

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, umfassend Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen:

- (a) eines ersten aktiven Polymerisationskatalysators für die Olefine, der einen Fe- oder Co-Komplex eines Liganden der Formel



darstellt, worin:

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

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

R^6 und R^7 für Aryl oder substituiertes Aryl stehen;

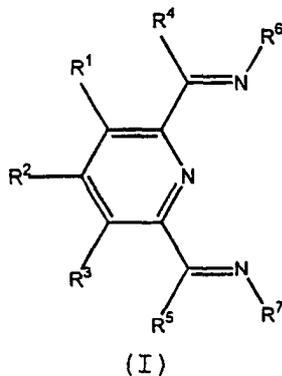
(b) eines zweiten aktiven Polymerisationskatalysators für die Olefine, der ein oder mehrere Übergangsmetall(e) enthält;

(c) mindestens eines ersten Olefins das durch den ersten aktiven Polymerisationskatalysator polymerisiert werden kann und

(d) mindestens eines zweiten Olefins, das durch den zweiten aktiven Polymerisationskatalysator polymerisiert werden kann.

[0007] Gegenstand dieser Erfindung ist auch ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, umfassend Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen:

(a) eines ersten aktiven Polymerisationskatalysators für die Olefine, der einen Fe- oder Co-Komplex eines Liganden der Formel



darstellt, worin:

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

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

R^6 und R^7 für Aryl oder substituiertes Aryl stehen;

(b) eines zweiten aktiven Polymerisationskatalysators für die Olefine, der ein oder mehrere Übergangsmetalle enthält;

(c) mindestens eines ersten Olefins, das durch den ersten aktiven Polymerisationskatalysator polymerisiert werden kann und

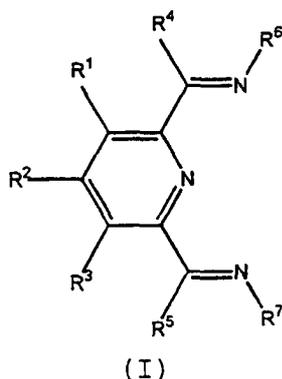
(d) mindestens eines zweiten Olefins, das durch den zweiten aktiven Polymerisationskatalysator polymerisiert werden kann;

und vorausgesetzt, dass:

eines oder beide des ersten Olefins und des zweiten Olefins Ethylen ist/sind;

einer der ersten Polymerisationskatalysatoren und der zweite Polymerisationskatalysator ein Oligomer der Formel $R^{60}CH=CH_2$ aus dem Ethylen herbeiführt, worin R^{60} n-Alkyl ist und ein verzweigtes Polyolefin ein Produkt des Polymerisationsverfahrens ist.

[0008] Gegenstand dieser Erfindung ist auch eine Polymerisationskatalysator-Komponente, umfassend:
 (a) einen ersten aktiven Polymerisationskatalysator für die Olefine, der einen Fe- oder Co-Komplex eines Liganden der Formel



darstellt, worin:

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

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

R^6 und R^7 für Aryl oder substituiertes Aryl stehen;

(b) einen zweiten aktiven Polymerisationskatalysator für die Olefine, der ein oder mehrere Übergangsmetall(e) enthält;

(c) einen Katalysatorträger und

(d) optional einen oder mehrere Polymerisationskatalysator-Aktivator(en) für einen oder beide von (a) und (b).

[0009] Hierin ist auch ein Polyolefin beschrieben, enthaltend mindestens 2 Ethyl-Seitenketten, mindestens 2 Hexyl- oder längere Seitenketten und eine Butyl-Seitenkette pro 1000 Methylengruppen, und vorausgesetzt, dass das Polyolefin weniger als 5 Methyl-Seitenketten pro 1000 Methylengruppen aufweist.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Polyolefin, enthaltend ca. 20 bis ca. 150 Seitenketten der Formel $-(CH_2CH_2)_nH$, worin n eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, vorausgesetzt, dass das Polyolefin weniger als ca. 20 Methyl-Seitenketten pro 1000 Methylengruppen aufweist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] In den hierin beschriebenen Polymerisationsverfahren und Katalysator-Zusammensetzungen können bestimmte Gruppen anwesend sein. Unter Hydrocarbyl versteht man ein einwertiges Radikal, das nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Unter substituiertem Hydrocarbyl hierin versteht man eine Hydrocarbylgruppe, die einen oder mehrere (Typen von) Substituenten enthalten, die nicht störend in die Funktionsweise des Polymerisationskatalysatorsystems eingreifen. Zu geeigneten Substituenten bei einigen Polymerisationen können einige oder alle der Folgenden zählen: Halo, Ester, Keto (Oxo), Amino, Imino, Carboxyl, Phosphit, Phosphonit, Phosphin, Phosphinit, Thioether, Amid, Nitril und Ether. Bevorzugte Substituenten sind Halo, Ester, Amino, Imino, Carboxyl, Phosphit, Phosphonit, Phosphin, Phosphinit, Thioether und Amid. Welche Substituenten bei welchen Polymerisationen nützlich sind, kann in einigen Fällen durch Bezugnahme auf US-Patentanmeldungen 08/991372, angemeldet am 16. Dez. 1997, und 09/006031, angemeldet am 12. Jan. 1998 (und ihre entsprechenden Weltpatentanmeldungen), die beide hierdurch unter Bezugnahme eingeschlossen sind, bestimmt werden. Unter einem Arylteil versteht man eine einwertige Gruppe, deren freie Valenz sich an einem Kohlenstoffatom eines aromatischen Rings befindet. Der Arylteil kann einen oder mehrere aromatische(n) Ring(e) enthalten und kann durch inerte Gruppen substituiert werden. Unter Phenyl versteht man das C_6H_5 -Radikal, und ein Phenylteil oder substituiertes Phenyl ist ein Radikal, worin eines oder mehrere der Wasserstoffatome durch eine Substituentengruppe (die Hydrocarbyl einschließen kann) ersetzt werden können. Bevorzugte Substituenten für substituiertes Phenyl schließen die vorstehend für substituiertes Hydrocarbyl aufgelisteten, einschließlich Hydrocarbyl ein. Wenn nicht anderweitig angegeben wird, enthalten Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl und alle anderen Gruppen, die Kohlenstoffatome enthalten, wie zum Beispiel Alkyl, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatom(e).

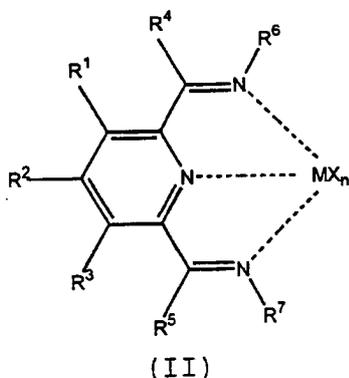
[0012] Unter einem Polymerisationskatalysator-Aktivator versteht man eine Verbindung, die mit einer Über-

gangsmetall-Verbindung zur Bildung eines aktiven Polymerisationskatalysators reagiert. Ein bevorzugter Polymerisationskatalysator-Aktivator ist eine Alkylaluminium-Verbindung, das heißt eine Verbindung, die eine oder mehrere Alkylgruppe(n) gebunden an ein Aluminiumatom aufweist.

[0013] Unter einer Polymerisationskatalysator-Komponente versteht man eine Zusammensetzung, die selbst oder nach Reaktion mit einer oder mehreren anderen Verbindung(en) (optional bei Anwesenheit der zu polymerisierenden Olefine), die Polymerisation von Olefinen katalysiert.

[0014] Nicht koordinierende Ionen werden erwähnt und sind hierin nützlich. Derartige Anionen sind dem Fachmann bekannt, siehe zum Beispiel W. Beck., et al., Chem. Rev., Vol. 88, S. 1405-1421 (1988), und S. H. Strauss, Chem. Rev., Vol. 93, S. 927-942 (1993), die beide hierdurch unter Bezugnahme eingeschlossen sind. Relative Koordinationsfähigkeiten dieser nicht koordinierenden Anionen sind in diesen Verweisen beschrieben, Beck, auf S. 1411, und Strauss, auf S. 932, Tabelle III. Nützliche nicht koordinierende Anionen schließen SbF_6^- , BAF^- , PF_6^- oder BF_4^- ein, worin BAF Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ist.

[0015] Eine neutrale Lewis-Säure oder eine kationische Lewis- oder Brönsted-Säure, deren Gegenion ein schwach koordinierendes Anion darstellt, ist auch als Teil des Katalysatorsystems anwesend. Unter einer „neutralen Lewis-Säure“ versteht man eine Verbindung, bei der es sich um eine Lewis-Säure handelt, die zum Abstrahieren von X von (II) zur Bildung eines schwach koordinierenden Anions fähig ist.



[0016] In (II) steht M für Co oder Fe, ist jedes X unabhängig ein Anion und jedes X ist dergestalt, dass die negativen Gesamtladungen an X gleich dem Oxidationszustand von M sind. Die neutrale Lewis-Säure ist ursprünglich ungeladen (d. h. nicht ionisch). Geeignete neutrale Lewis-Säuren schließen SbF_5 , Ar_3B (worin Ar Aryl ist) und BF_3 ein. Unter einer kationischen Lewis-Säure versteht man ein Kation mit einer positiven Ladung, wie zum Beispiel Ag^+ , H^+ und Na^+ .

[0017] In den Fällen, in denen (II) keine bereits an das Metall gebundene Alkyl- oder Hydridgruppe enthält (d. h. X stellt nicht Alkyl oder Hydrid dar), alkyliert oder addiert auch die neutrale Lewis-Säure oder eine kationische Lewis- oder Brönsted-Säure ein Hydrid an das Metall, d. h. veranlasst, dass eine Alkylgruppe oder ein Hydrid an das Metallatom gebunden wird oder eine getrennte Verbindung addiert wird, um die Alkyl- oder Hydridgruppe zu addieren.

[0018] Eine bevorzugte neutrale Lewis-Säure, die das Metall alkylieren kann, ist eine ausgewählte Alkylaluminium-Verbindung, wie zum Beispiel R^9_3Al , R^9_2AlCl , R^9AlCl_2 , and „ R^9AlO “ (Alkylaluminoxane), worin R^9 für Alkyl steht, enthaltend 1 bis 25 Kohlenstoffatom(e), bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatom(e). Geeignete Alkylaluminium-Verbindungen schließen Methylaluminoxan (bei dem es sich um ein Oligomer mit der allgemeinen Formel $[\text{MeAlO}]_n$ handelt), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_3\text{Al}$ ein. Metallhydride, wie zum Beispiel NaBH_4 können zur Bindung von Hydridgruppen an das Metall M verwendet werden.

[0019] Für (I) und (II) bevorzugte Formeln und Verbindungen werden in US-Patentanmeldungen 08/991372, angemeldet am 16. Dez. 1997, und 09/006031, angemeldet am 12. Jan. 1998 gefunden, und bevorzugte Gruppierungen und Verbindungen in diesen Anmeldungen sind auch hierin bevorzugt. Die Verbindungszahlen und Gruppennzahlen (d. h. R^x) in diesen Anmeldungen können jedoch von denen hierin abweichen, sie sind aber ohne weiteres konvertierbar. Diese Anmeldungen beschreiben auch die Synthese von (I) und (II).

[0020] Es gibt viele verschiedene Weisen zur Herstellung aktiver Polymerisationskatalysatoren aus (I) oder (II), von denen viele in den US-Patentanmeldungen 08/991372, angemeldet am 16. Dez. 1997, und 09/006031, angemeldet am 12. Jan. 1998, beschrieben sind, und die auf diese Weise beschriebenen, treffen

hierin zu. „Reine“ Verbindungen, die selbst aktive Polymerisationskatalysatoren sein können, können verwendet werden, oder der aktive Polymerisationskatalysator kann in situ anhand vieler verschiedener Verfahren hergestellt werden.

[0021] So können Olefine zum Beispiel bei einer Temperatur von ca. -100°C bis ca. $+200^{\circ}\text{C}$ durch Kontaktieren einer ersten Verbindung W polymerisiert werden, bei der es sich um eine neutrale Lewis-Säure handelt, die zum Abstrahieren von X^- zur Bildung von WX^- fähig ist, vorausgesetzt, dass das gebildete Anion ein schwach koordinierendes Anion ist; oder eine kationische Lewis- oder Brönsted-Säure, deren Gegenion ein schwach koordinierendes Anion ist.

[0022] Welche ersten aktiven Polymerisationskatalysatoren welche Olefine und unter welchen Bedingungen polymerisieren, ist auch in den US-Patentanmeldungen 08/991372, angemeldet am 16. Dez. 1997 und 09/006031, angemeldet am 12. Jan. 1998, zu finden. Für den ersten aktiven Polymerisationskatalysator hierin nützliche Monomere schließen Ethylen und Propylen ein. Ein bevorzugtes Monomer für diesen Katalysator ist Ethylen.

[0023] In einem hierin beschriebenen bevorzugten Verfahren sind die ersten und zweiten Olefine identisch, und bevorzugte Olefine in einem derartigen Verfahren sind die gleichen wie die unmittelbar vorstehend beschriebenen. Die ersten und/oder zweiten Olefine können auch ein einzelnes Olefin oder ein Gemisch aus Olefinen zur Herstellung eines Copolymers sein. Es ist wiederum bevorzugt, dass sie identisch sind, insbesondere in einem Verfahren, in dem die Polymerisation durch die ersten und zweiten Polymerisationskatalysatoren ein Polymer simultan herstellt.

[0024] In einigen Verfahren hierin kann der erste aktive Polymerisationskatalysator ein Monomer polymerisieren, das nicht durch den zweiten aktiven Polymerisationskatalysator und/oder vice versa polymerisiert werden kann. In diesem Fall können zwei chemisch distinkte Polymere hergestellt werden. In einem anderen Szenario wären zwei Monomere anwesend, wobei ein Polymerisationskatalysator ein Copolymer herstellt und wobei der andere Polymerisationskatalysator ein Homopolymer produziert, oder es können zwei Copolymere produziert werden, die hinsichtlich der Molverhältnisse oder Wiederholungseinheiten von den verschiedenen Monomeren variieren. Der Fachmann wird andere analoge Kombinationen erkennen.

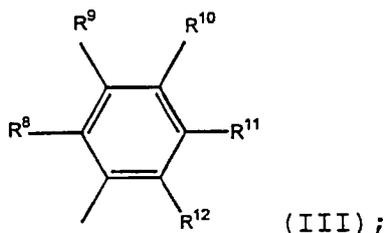
[0025] In einer anderen Variation des hierin beschriebenen Verfahrens stellt einer der Polymerisationskatalysatoren ein Oligomer aus einem Olefin, bevorzugt Ethylen her, welches Oligomer die Formel $R^{60}\text{CH}=\text{CH}_2$ aufweist, worin R^{60} ein n-Alkyl darstellt, bevorzugt mit einer geraden Zahl an Kohlenstoffatomen. Der andere Polymerisationskatalysator im Verfahren (co)polymerisiert dieses Olefin, entweder selbst oder bevorzugt mit mindestens einem anderen Olefin, bevorzugt Ethylen, zur Bildung eines verzweigten Polyolefins. Herstellung des Oligomers (das manchmal als ein α -Olefin bezeichnet wird) durch einen ersten aktiven Polymerisationstyp des Katalysators kann in US-Patentanmeldung 09/005965, angemeldet am 12. Jan. 1998 („entspricht“ der Weltpatentanmeldung 99/02472), und B. L. Small, et. al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, S. 7143-7144 (1998), die alle hierdurch unter Bezugnahme eingeschlossen sind, gefunden werden. Diese Verweise beschreiben die Verwendung einer begrenzten Verbindungsklasse, wie zum Beispiel (II) zur Herstellung von Verbindungen der Formel $R^{60}\text{CH}=\text{CH}$, aus Ethylen, und würden sich auf diese Weise als einen Katalysator qualifizieren, der dieses Olefin produziert. In einer bevorzugten Version dieses Verfahrens wird eine dieser Polymerisationen des ersten Typs zur Bildung des α -Olefins verwendet, und der zweite aktive Polymerisationskatalysator ist ein Katalysator, der zum Copolymerisieren von Ethylen und Olefinen der Formel $R^{60}\text{CH}=\text{CH}_2$, wie zum Beispiel eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs oder Metallocen-Typs, fähig ist. Andere Typen dieser Katalysatoren schließen Übergangsmetall-Komplexe von Amid-Imidaten und bestimmten Eisen- oder Cobalt-Komplexen von (I) ein. Die Verzweigungsmenge aufgrund der Inkorporation des Olefins $R^{60}\text{CH}=\text{CH}$, in das Polymer kann durch das Verhältnis des α -Olefin bildenden Polymerisationskatalysators zu einem höheren Polymer bildenden Olefin-Polymerisationskatalysator kontrolliert werden. Je höher der Anteil des α -Olefin bildenden Polymerisationskatalysators ist, um so höher ist die Menge der Verzweigung. Die Homopolyethylene, die hergestellt werden, können von Polymeren mit wenig Verzweigung bis zu Polymeren, die viele Seitenketten enthalten, das heißt von hoch kristallinen bis zu amorphen Homopolyethylenen reichen. In einer bevorzugten Form, besonders wenn ein kristallines Polyethylen hergestellt wird, wird das Verfahren in der Gasphase durchgeführt. Es wird angenommen, dass in vielen Fällen Polymerisation in der Gasphase, wenn beide Katalysatoren im gleichen Partikel, an dem Polymerisation stattfindet (zum Beispiel ursprünglich ein Trägerkatalysator) vorliegt, das α -Olefin besonders effizient (polymerisiert zum resultierenden Polymer) verwendet wird. Wenn amorphe oder nur geringgradig kristalline Homopolyethylene hergestellt werden, kann das Verfahren in einer flüssigen Aufschlämmung oder in Lösung durchgeführt werden.

[0026] In der Variation des in dem unmittelbar vorangehenden Abschnitt beschriebenen Verfahrens wird ein neues Homopolyethylen hergestellt. Unter „Homopolyethylen“ versteht man in diesem Fall ein in einer Polymerisation hergestelltes Polymer, worin Ethylen das einzige dem Polymerisationsverfahren in einem einzelnen Schritt, Reaktor oder durch simultane Reaktionen zugefügte polymerisierbare Olefin ist. Es ist jedoch zur Kenntnis zu nehmen, dass das hergestellte Polymer nicht durch die direkte Polymerisation des Ethylens allein, sondern durch die Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen, die in situ hergestellt werden, hergestellt wurde. Das hergestellte Polymer enthält gewöhnlich nur Seitenketten der Formel (ausschließlich Endgruppen) $-(CH_2CH_2)_nH$, worin n für 1 oder mehr, bevorzugt 1 bis 100, bevorzugter 1 bis 30, dieser Seitenketten pro 1000 Methylenatomen steht. In der Regel sind Seitenketten mit einem Bereich von „n“ im Polymer vorhanden. Die Menge dieser Seitenketten im Polymer (wie durch die Gesamtmethylgruppen gemessen) liegt bevorzugt im Bereich von ca. 2 bis ca. 200, besonders bevorzugt ca. 5 bis ca. 175, bevorzugter ca. 10 bis ca. 150 und besonders bevorzugt ca. 20 bis ca. 150 Seitenketten pro 1000 Methylengruppen im Polymer vor (bezüglich des Messverfahrens und der Berechnung siehe Weltpatentanmeldung 96/23010). Ein anderer bevorzugter Bereich für diese Seitenketten beträgt ca. 50 bis ca. 200 Methylgruppen pro 1000 Methylen-Kohlenstoffatome. Es ist auch bevorzugt (entweder allein oder in Kombination mit den anderen bevorzugten Merkmalen vorstehend), dass in diesen verzweigten Polymeren mindestens 2 Seitenketten von jeweils Ethyl und n-Hexyl oder länger vorhanden sind und dass mindestens ein n-Butyl pro 1000 Methylengruppen, bevorzugter mindestens 4 Seitenketten jeweils von Ethyl und n-Hexyl oder länger und mindestens 2 n-Butyl-Seitenketten pro 1000 Methylengruppen und besonders bevorzugt mindestens 10 Seitenketten von jeweils Ethyl und n-Hexyl oder länger und mindestens 5 n-Butyl-Seitenketten pro 1000 Methylengruppen vorhanden sind. Es ist auch bevorzugt, dass in diesem Homopolyethylen mehr Ethyl-Seitenketten als Butyl-Seitenketten vorhanden sind. In einem anderen bevorzugten Polymer (allein oder in Kombination mit jedweden der vorstehend bevorzugten Merkmale) sind weniger als 20 Methyl-Seitenketten, bevorzugter weniger als 2 Methyl-Seitenketten und besonders bevorzugt weniger als 2 Methyl-Seitenketten (alle nach Korrektur auf Endgruppen) pro 1000 Methylengruppen vorhanden.

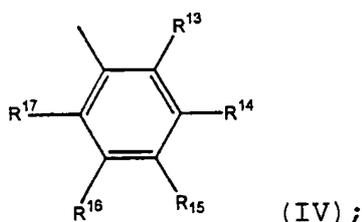
[0027] Bei den Polymerisationen zur Herstellung des „Homopolyethylens“ wird nur ein einzelnes Polymer mit hohem Molekulargewicht hergestellt, das heißt ein Polymer, das einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von mindestens 50, bevorzugter mindestens 200 und besonders bevorzugt mindestens 400 aufweist. Es wird angenommen, dass die Synthese des verzweigten Homopolyethylens teilweise erfolgreich ist, weil der Katalysator, der das α -Olefin produziert, dies oft bei einer Rate vornimmt, die mit der Polymerisationsrate vergleichbar ist, wobei beide von ihnen, um der niedrigen Kosten willen, relativ schnell ist.

[0028] Gleichermaßen werden auch Bedingungen für diese Polymerisationen, besonders für Katalysatoren des ersten aktiven Polymerisationstyps in allen diesen Patentanmeldungen gefunden. Um es kurz zu sagen, die Temperatur, bei der die Polymerisation durchgeführt wird, liegt bei ca. -100°C bis ca. $+200^\circ\text{C}$, bevorzugt ca. -20°C bis ca. $+80^\circ\text{C}$. Der Polymerisationsdruck, der mit einem gasförmigen Olefin verwendet wird, ist nicht kritisch, wobei ein atmosphärischer Druck auf ca. 275 MPa oder mehr einen geeigneten Bereich darstellt. Mit einem flüssigen Monomer kann das Monomer unverdünnt oder verdünnt mit einer anderen Flüssigkeit (Lösungsmittel) für das Monomer verwendet werden. Das Verhältnis von W: (I), wenn W vorliegt, beträgt bevorzugt 1 oder mehr, bevorzugter 10 oder mehr, wenn nur W (es ist kein anderer Lewis-Säure-Katalysator vorhanden) vorliegt. Bei diesen Polymerisationen kann es sich um diskontinuierliche, semikontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren handeln, und sie können in einem flüssigen Medium oder in der Gasphase durchgeführt werden (vorausgesetzt, dass die Monomere die geforderte Flüchtigkeit aufweisen). Diese ausführlichen Erläuterungen sind auch in den US-Patentanmeldungen 08/991372, angemeldet am 16. Dez. 1997 und 09/006031, angemeldet am 12. Jan. 1998 und 09/005965, angemeldet am 12. Jan. 12 1998, zu finden.

[0029] In diesen Polymerisationsverfahren bevorzugte Gruppen für R^6 sind



und für R^7



worin: R^8 und R^{13} jeweils unabhängig Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^{12} und R^{17} jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

und vorausgesetzt, dass jedwede zwei von R^8 , R^9 , R^{10} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , die vicinal zueinander sind, zusammengenommen einen Ring bilden können.

[0030] Zwei chemisch unterschiedliche aktive Polymerisationskatalysatoren werden in der hierin beschriebenen Polymerisation verwendet. Der erste aktive Polymerisationskatalysator ist vorstehend ausführlich beschrieben. Der zweite aktive Polymerisationskatalysator kann auch die Limitationen des ersten Polymerisationskatalysators zufriedenstellen, muss aber chemisch distinkt sein. So kann er zum Beispiel ein anderes Übergangsmetall vorliegen haben, und/oder sich einen Liganden zunutze machen, der sich hinsichtlich der Struktur zwischen den ersten und zweiten aktiven Polymerisationskatalysatoren unterscheidet. In einem bevorzugten Verfahren sind der Ligandentyp und das Metall gleich, die Liganden unterscheiden sich jedoch in ihren Substituenten.

[0031] Eingeschlossen in der Definition der beiden aktiven Polymerisationskatalysatoren sind Systeme, in denen ein einzelner Polymerisationskatalysator zusammen mit einem anderen Liganden, bevorzugt dem gleichen Ligandentyp zugefügt wird, der den ursprünglichen Liganden ersetzen kann, der an das Metall des ursprünglichen aktiven Polymerisationskatalysators koordinativ gebunden wird, um in situ zwei verschiedene Polymerisationskatalysatoren herzustellen.

[0032] Andere Katalysatortypen können jedoch für den zweiten aktiven Polymerisationskatalysator auch verwendet werden. So können zum Beispiel auch die Katalysatoren des sogenannten Ziegler-Natta- und/oder Metallocen-Typs verwendet werden. Diese Katalysatortypen sind auf dem Gebiet der Polyolefine weithin bekannt, siehe zum Beispiel Angew. Chem., Int. Auflage. Engl., Vol. 34, S.1143-1170 (1995), Europäische Patentanmeldung 416,815 und US-Patent 5,198,401 zwecks Informationen über Katalysatoren des Metallocen-Typs, und J. Boor Jr., Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, Academic Press, New York, 1979, zwecks Informationen über Katalysatoren des Ziegler-Natta-Typs, die alle hierin durch Bezugnahme eingeschlossen sind. Geeignete späte Übergangsmetall-Katalysatoren sind in den Weltpatentanmeldungen 96/23010 und 97/02298 zu finden, die beide hierin durch Bezugnahme eingeschlossen sind. Viele der nützlichen Polymerisationsbedingungen für diese Katalysatortypen und die ersten aktiven Polymerisationskatalysatoren fallen zusammen, folglich sind die Bedingungen für die Polymerisationen mit ersten und zweiten aktiven Polymerisationskatalysatoren leicht erreichbar. Oftmals wird der „Cokatalysator“ oder „Aktivator“ für Metallocen-Polymerisationen des Ziegler-Natta-Typs benötigt, genauso wie W manchmal für Polymerisationen unter Verwendung der ersten aktiven Polymerisationskatalysatoren benötigt werden. In vielen Fällen kann die gleiche Verbindung, wie zum Beispiel eine Alkylaluminium-Verbindung für diese Zwecke für beide Polymerisationskatalysatortypen verwendet werden.

[0033] Geeignete Katalysatoren für den zweiten Polymerisationskatalysator schließen auch Katalysatoren des Metallocen-Typs, wie im US-Patent 5,324,800 und der Europäischen Patentanmeldung 129,368 beschrieben, ein; besonders vorteilhaft sind überbrückte Bisindenylmetallocene, wie sie zum Beispiel im US-Patent 5,145,819 und der Europäischen Patentanmeldung 485,823 beschrieben sind. Eine andere geeignete Katalysator-Klasse umfasst die bekannten Katalysatoren von zwangsläufiger Geometrie, wie in den Europäischen Patentanmeldungen 416,815; 420,436; 671,404 und 643,066 und Weltpatentanmeldung 91/04257 beschrieben. Auch die Klasse der in WO 96/13529 beschriebenen Übergangsmetall-Komplexe kann verwendet werden. Nützlich sind auch Übergangsmetall-Komplexe von Bis(carboximidatonaten), wie in US-Patentanmeldung 08/096668, angemeldet am 1. September 1,1998, beschrieben.

[0034] Alle Katalysatoren hierin können (zum Beispiel zur Bildung einer Polymerisationskatalysator-Komponente) durch Beschichtung oder ihre anderweitige Bindung an feste Träger, wie zum Beispiel Siliciumdioxid

oder Aluminiumoxid „heterogenisiert“ werden. Dort, wo eine aktive Katalysator-Spezies durch Reaktion mit einer Verbindung, wie zum Beispiel einer Alkylaluminium-Verbindung, gebildet wird, wird ein Träger, auf den die Alkylaluminium-Verbindung zuerst aufgetragen oder anderweitig fixiert wird, mit den Übergangsmetall-Verbindungen (oder ihren Präkursoren) zur Bildung eines Katalysatorsystems, in dem die aktiven Polymerisationskatalysatoren an den festen Träger „gebunden“ sind, in Kontakt gebracht. Diese Trägerkatalysatoren können in Polymerisationen in organischen Flüssigkeiten verwendet werden. Sie können auch in sogenannten Gasphasen-Polymerisationen verwendet werden, in denen das/die zu polymerisierenden Olefin(e) der Polymerisation als Gase zugefügt werden und keine flüssigkeitstragende Phase vorhanden ist. Die Übergangsmetall-Verbindungen können auch auf einen Träger, wie zum Beispiel einen Polyolefin-Träger (Polyethylenträger, Polypropylenträger usw.), optional zusammen mit anderen benötigten Katalysator-Komponenten, wie zum Beispiel einer oder mehreren Alkylaluminium-Verbindung(en), aufgetragen werden.

[0035] Das Molverhältnis des verwendeten ersten aktiven Polymerisationskatalysators zum zweiten aktiven Polymerisationskatalysator hängt vom Verhältnis des Polymers von jedem gewünschten Katalysator und der relativen Polymerisationsrate von jedem Katalysator unter den Verfahrensbedingungen ab. Wenn zum Beispiel einer zur Herstellung eines „zähgemachten“ thermoplastischen Polyethylens erwünschte, der 80% kristallines Polyethylen und 20% gummiartiges Polyethylen enthielt und die Polymerisationsraten der beiden Katalysatoren gleich waren, dann würde man ein Molverhältnis des Katalysators, der kristallines Polyethylen ergab, zum Katalysator, der gummiartiges Polyethylen ergab, von 4: 1 wählen. Wenn das gewünschte Produkt mehr als zwei verschiedene Polymer-Typen enthalten soll, können auch mehr als zwei aktive Polymerisationskatalysatoren verwendet werden.

[0036] Die durch den ersten aktiven Polymerisationskatalysator und den zweiten aktiven Polymerisationskatalysator hergestellten Polymere können reihenfolglich hergestellt werden, d. h. eine Polymerisation mit einem (entweder dem ersten oder zweiten) der Katalysatoren, gefolgt von einer Polymerisation mit dem anderen Katalysator wie unter Verwendung von zwei Polymerisationsgefäßen in Reihe angeordnet. Es ist jedoch bevorzugt, die Polymerisation unter Verwendung der ersten und zweiten aktiven Polymerisationskatalysatoren im/in gleichen Gefäß(en), d. h. simultan durchzuführen. Dies ist möglich, weil in den meisten Fällen, die ersten und zweiten aktiven Polymerisationskatalysatoren miteinander kompatibel sind, und sie produzieren ihre distinkten Polymere in Gegenwart des anderen Katalysators.

[0037] Die durch dieses Verfahren hergestellten Polymere können hinsichtlich des Molekulargewichts und/oder der Molekulargewichtsverteilung und/oder des Schmelzpunktes und/oder des Kristallinitätsgrads und/oder der Glasübergangstemperatur oder anderen Faktoren variieren. Für Copolymere können sich die Polymere hinsichtlich der Verhältnisse der Comonomere unterscheiden, wenn die verschiedenen Polymerisationskatalysatoren die bei verschiedenen relativen Raten vorliegenden Monomere polymerisieren. Die hergestellten Polymere sind nützlich als Harze zum Formen und zur Extrusion und in Folien, wie zum Beispiel zur Verpackung. Sie können Vorteile aufweisen, wie zum Beispiel verbesserte Schmelzverarbeitung, Zähigkeit und verbesserte Eigenschaften bei niedriger Temperatur.

[0038] In den Beispielen sind alle Drücke Überdrücke.

[0039] In den Beispielen wurden die Übergangsmetall-Katalysatoren entweder gekauft oder wenn der Lieferant nicht angegeben ist, wurden sie hergestellt. Die Synthese von Nickel enthaltenden Katalysatoren ist in der Weltpatentanmeldung 96/23010 zu finden, während die Synthese von Cobalt und Eisen enthaltenden Katalysatoren in den US-Patentanmeldungen 08/991372, angemeldet am 16. Dez. 1997 und 09/006031, angemeldet am 12. Jan. 1998, zu finden sind.

[0040] In den Beispielen ist PMAO-IP eine Form des Methylaluminioxans, das in Lösung in Toluol bleibt und im Handel erhältlich ist. W440 ist ein Katalysator des Ziegler-Natta-Typs von unbekannter Struktur, der von Akzo Chemicals, Inc., 1 Livingston Ave., Dobbs Ferry, NY 10522, USA, bezogen werden kann.

BEISPIELE 1-9 UND VERGLEICHSBEISPIELE A-E

Allgemeines Verfahren zur Ethylen-Polymerisation

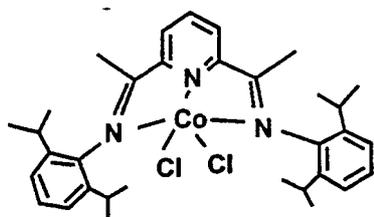
[0041] Der Katalysator wurde in einen Reaktionskolben gewogen und in ca. 20 ml destilliertem Toluol aufgelöst. Die Reaktion wurde dicht verschlossen und aus dem Trockenschrank an den Abzug transferiert. Die Reaktion wurde mit Stickstoff, dann Ethylen durchspült. Das PMAO-IP (Methylaluminioxan-Lösung) wurde dann schnell dem Kolben zugefügt, und die Reaktion wurde unter 35 kPa Ethylen gebracht. Die Reaktion lief bei

Raumtemperatur in einem Wasserbad ab, um beim Dissipieren von Wärme aus jedweder exothermen Reaktion zu helfen. Das Ethylen wurde dann abgestellt, und die Reaktion wurde dann mit ca. 15 ml Methanol/HCl-Lösung (90/10 Vol.%) abgeschreckt. Wenn Polymer vorlag, wurde die Reaktion filtriert, und das Polymer wurde mit Methanol, dann Aceton gespült und über Nacht im Abzug getrocknet. Das sich ergebende Polymer wurde gesammelt und gewogen.

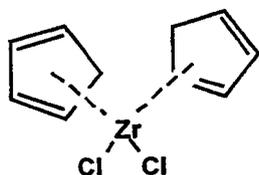
[0042] Nachstehend werden für jede Polymerisation die verwendeten Katalysatoren aufgeführt.

BEISPIEL 1

Katalysator 1: 4 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: Zirconocendichlorid, von Strem Chemicals, Katalog-Nr. 93-4002, 2 mg (0,006 mmol)



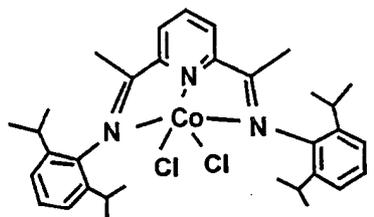
Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 4 h

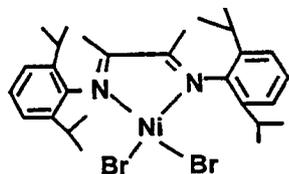
Polymer: 5,322 g Ausbeute

BEISPIEL 2

Katalysator 1: 4 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: 4 mg (0,006 mmol)



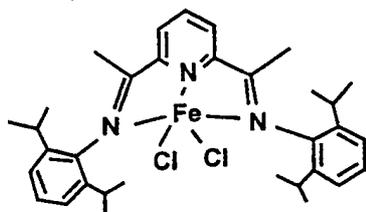
Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 4 h

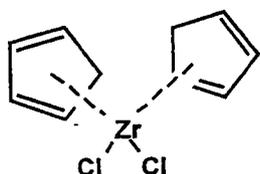
Polymer: 2,282 g Ausbeute

BEISPIEL 3

Katalysator 1: 3,5 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: Zirconocendichlorid, von Strem Chemicals, Katalog-Nr. 93-4002, 2 mg (0,006 mmol)



Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 4 h

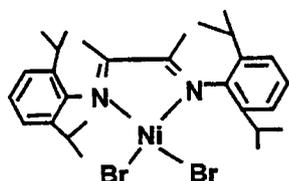
Polymer: 3,651 g Ausbeute

BEISPIEL 4

Katalysator 1: 3,5 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: 4 mg (0,006 mmol)



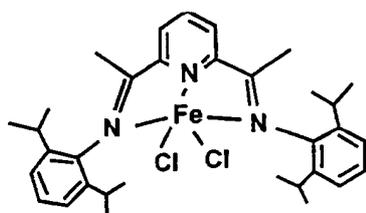
Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 4 h

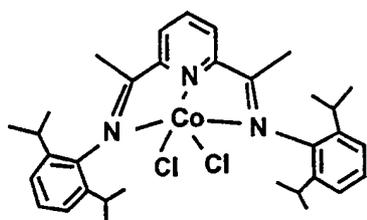
Polymer: 2,890 g Ausbeute

BEISPIEL 5

Katalysator 1: 3,5 mg (0,006 mmol)



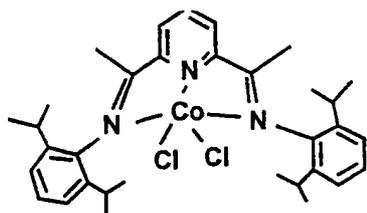
Katalysator 2: 4 mg (0,006 mmol)



Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol
 Dauer: 4 h
 Polymer: 3,926 g Ausbeute

BEISPIEL 6

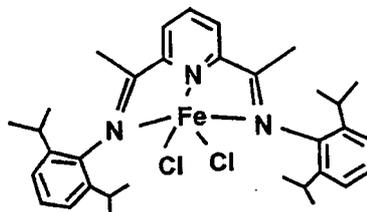
Katalysator 1: 4 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: W440, von Akzo Nobel, 2,3 Gew.-% Ti, 12 mg (0,006 mmol Ti, basierend auf Gew.-%)
 Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol
 Dauer: 4 h
 Polymer: 2,643 g Ausbeute

BEISPIEL 7

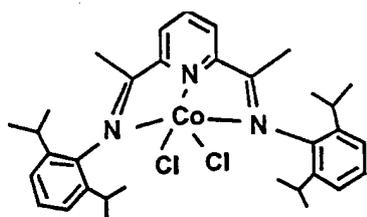
Katalysator 1: 3,5 mg (0,006 mmol)



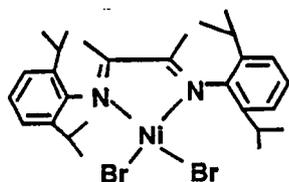
Katalysator 2: W440, von Akzo Nobel, 2,3 Gew.-% Ti, 12 mg (0,006 mmol Ti, basierend auf Gew.-%)
 Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol
 Dauer: 4 h
 Polymer: 2,943 g Ausbeute

BEISPIEL 8

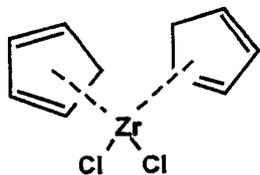
Katalysator 1: 4 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: 4 mg (0,006 mmol)



Katalysator 3: Zirconocendichlorid, von Strem Chemicals, Katalog-Nr. 93-4002, 2 mg 0,006 mmol



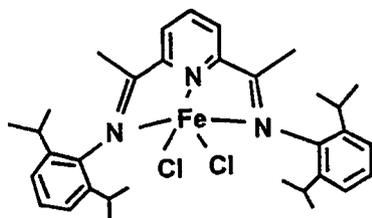
Cokatalysator: PMAO-IP; 3,0 mmol Al; 1,5 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 4 h

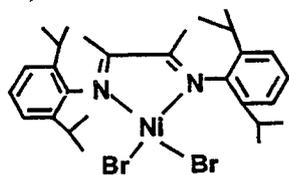
Polymer: 6,178 g Ausbeute

BEISPIEL 9

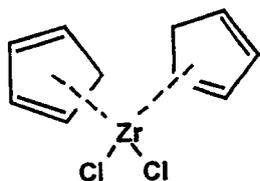
Katalysator 1: 3,5 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: 4 mg (0,006 mmol)



Katalysator 3: Zirconocendichlorid, von Strem Chemicals, Katalog-Nr. 93-4002, 2 mg (0,006 mmol)



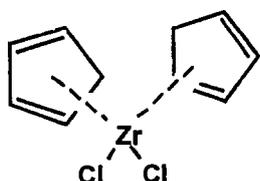
Cokatalysator: PMAO-IP; 3,0 mmol Al; 1,5 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 4 h

Polymer: 4,408 g Ausbeute

VERGLEICHSBEISPIEL A

Katalysator: Zirconocendichlorid, von Strem Chemicals, Katalog-Nr. 93-4002, 2 mg (0,006 mmol)

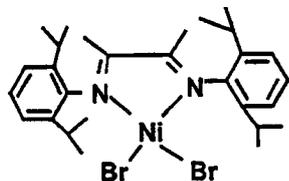


Cokatalysator: PMAO-IP; 1,0 mmol Al; 0,5 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 4 h
 Polymer: 2,936 g Ausbeute

VERGLEICHSBEISPIEL B

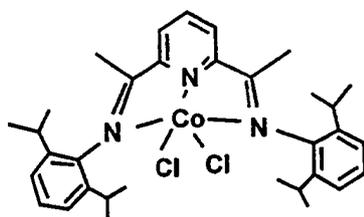
Katalysator: 4 mg (0,006 mmol)



Cokatalysator: PMAO-IP; 1,0 mmol Al; 0,5 ml 2,0 M in Toluol
 Dauer: 4 h
 Polymer: 1,053 g Ausbeute

VERGLEICHSBEISPIEL C

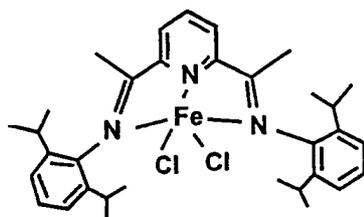
Katalysator: 4 mg (0,006 mmol)



Cokatalysator: PMAO-IP; 1,0 mmol Al; 0,5 ml 2,0 M in Toluol
 Dauer: 4 h
 Polymer: 2,614 g Ausbeute

VERGLEICHSBEISPIEL D

Katalysator: 3,5 mg (0,006 mmol)



Cokatalysator: PMAO-IP; 1,0 mmol Al; 0,5 ml von 2,0 M in Toluol
 Dauer: 4 h
 Polymer: 2,231 g Ausbeute

VERGLEICHSBEISPIEL E

Katalysator: W440, von Akzo Nobel, 2,3 Gew.-% Ti, 12 mg (0,006 mmol Ti, basierend auf Gew.-%)
 Cokatalysator: PMAO-IP; 1,0 mmol Al; 0,5 ml 2,0 M in Toluol
 Dauer: 4 h
 Polymer: 0,326 g Ausbeute

BEISPIELE 10-12

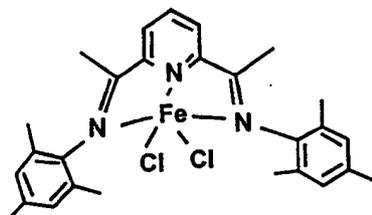
Allgemeines Verfahren zur Propylen-Polymerisation

[0043] Der Katalysator wurde in einen Reaktionskolben gewogen und in ca. 20 ml destilliertem Toluol aufgelöst. Die Reaktion wurde dicht verschlossen und aus dem Trockenschrank an den Abzug transferiert. Die Re-

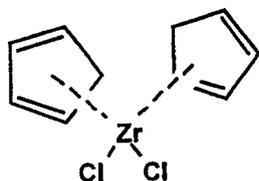
aktion wurde mit Stickstoff, dann Propylen durchspült. Das MAO wurde dann dem Gefäß schnell zugefügt, und die Reaktion wurde unter 35 kPa Propylen gebracht. Die Reaktion lief bei 0°C in einem Eisbad ab. Das Propylen wurde dann abgestellt, und die Reaktion wurde mit ca. 15 ml Methanol/HCl-Lösung (90/10 Vol.-%) abgeschreckt. Wenn Polymer anwesend war, wurde die Reaktion filtriert, und das Polymer wurde mit Methanol, dann Aceton gespült und über Nacht im Abzug getrocknet. Das sich ergebende Polymer wurde gesammelt und gewogen.

BEISPIEL 10

Katalysator 1: 3 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: Zirconocendichlorid, von Strem Chemicals, Katalog Nr. 93-4002, 2 mg (0,006 mmol)



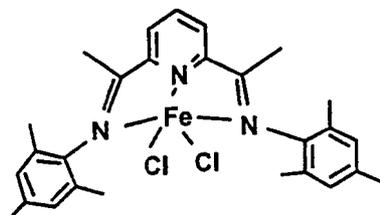
Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 5 h

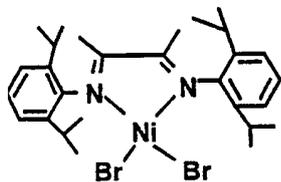
Polymer: 0,471 g Ausbeute

BEISPIEL 11

Katalysator 1: 3 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: 4 mg (0,006 mmol)



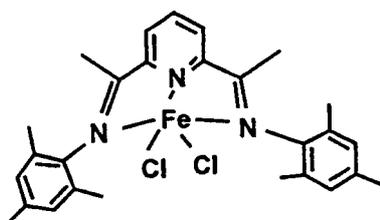
Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 5 h

Polymer: 1,191 g Ausbeute

BEISPIEL 12

Katalysator 1: 3 mg (0,006 mmol)



Katalysator 2: W440, von Akzo Nobel, 2,3 Gew.-% Ti, 12 mg (0,006 mmol Ti, basierend auf Gew.-%)

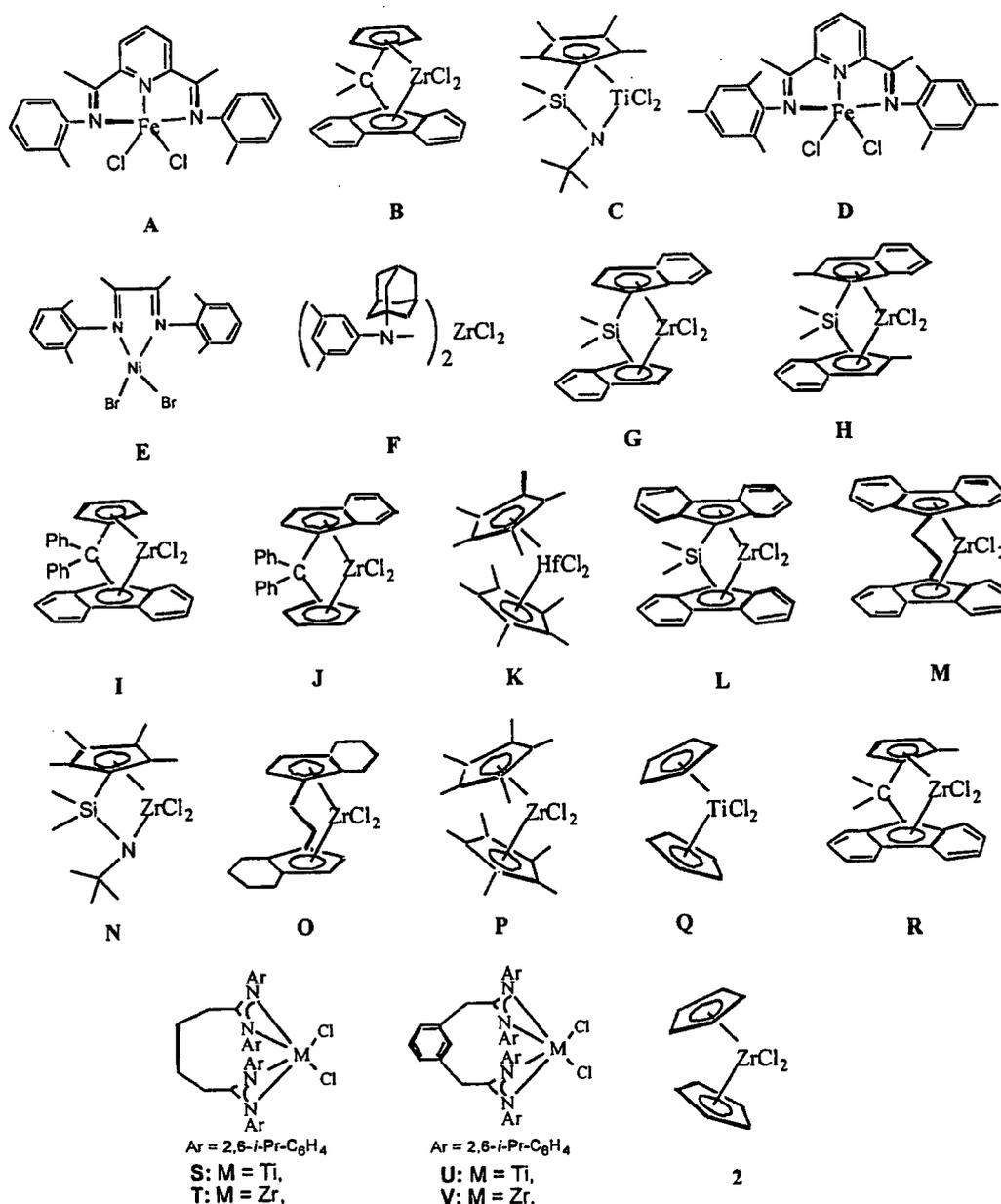
Cokatalysator: PMAO-IP; 2,0 mmol Al; 1,0 ml 2,0 M in Toluol

Dauer: 5 h

Polymer: 0,238 g Ausbeute

BEISPIELE 13-77 UND VERGLEICHSBEISPIELE F-N

[0044] In diesen Beispielen wurden die Verbindungen A-V und 2 als die Übergangsmetall-Verbindungen verwendet.



[0045] Zur Herstellung von: Verbindung A, siehe B. L. Small, et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, S. 7143-7144 (1998); Verbindung B, siehe Ewen, et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 110, S. 6255-6256 (1988); Verbindung C, siehe Europäische Patentanmeldung 416,815; Verbindung D, Weltpatentanmeldung 98/27124; Verbindung E,

Weltpatentanmeldung 96/23010; Verbindungen G, H, I und R wurden von der Boulder Scientific Company bezogen; Verbindungen K, P und 2 wurden von Strem Chemicals Inc. bezogen; Verbindung Q wurde von der Aldrich Chemical Co. bezogen; Verbindungen S, T, U und V wurden durch in US-Patentanmeldung 08/096668, angemeldet am 1. September 1998 beschriebenen Verfahren hergestellt; Verbindung F wurde durch Reaktion von $ZrCl_4$ und dem Amid-Lithiumsalz (siehe J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994, 657) in Ether über Nacht hergestellt, und Entfernung des Ethers und Pentan-Extraktion ergab F mit 69% Ausbeute; Verbindung J wurde durch Modifikation des Verfahrens im Journal of Organometallic Chemistry 1993, 459, 117-123, hergestellt; Verbindungen L und M wurden unter Befolgung der Aufbereitung in Macromolecules, 1995, 28, 5399-5404, und Journal of Organometallic Chemistry 1994, 472, 113-118, hergestellt; Verbindung N wurde mittels des in US-Patent 5,096,867 beschriebenen Verfahrens hergestellt; und Verbindung O wurde mittels Befolgung eines Verfahrens in der Literatur (Ferdinand R. W. P. Wild, et al., Journal of Organometallic Chemistry 1985, 288, 63-67) hergestellt.

BEISPIELE 13-17 UND VERGLEICHSBEISPIELE F-G

[0046] Ein 600 ml fassender Parr[®]-Reaktor wurde unter Vakuum aufgeheizt und dann unter Stickstoff abkühlen lassen. In einem Trockenschrank, an einen Hoke[®]-Zylinder wurden 5 ml Toluol und eine bestimmte Menge PMAO-IP (13,5 Gew.-% Toluol-Lösung), wie in Tabelle 1 gezeigt, zugefügt. Einem 20-ml-Fläschchen wurde der Ethylen-(Co)polymerisationskatalysator und 2 ml Toluol zugefügt. Die Lösung wurde dann in einen 300 ml fassenden RB-Kolben überpipettiert, gefolgt von Zufügen von 150 ml 2,2,4-Trimethylpentan. Wenn Katalysator A verwendet wurde, wurde seine Toluol-Suspension mit einer Spritze an den Kolben überführt. Der Kolben wurde mit einer Verschlusskappe mit Gummiseptum verschlossen. Sowohl der Hoke[®]-Zylinder als auch der Kolben wurden aus dem Trockenschrank genommen. Die Übergangsmetall-Verbindungslösung wurde unter Stickstoffschutz in den Reaktor kanüliert. Der Reaktor wurde mit Stickstoff unter Druck gesetzt, und dann wurde der Stickstoff freigesetzt. Der Reaktor wurde auf 70°C erhitzt, dann 2 X auf 690 kPa Ethylen mit Druck beaufschlagt, jedes Mal entlüftet und schließlich unter Rühren auf 970 kPa mit Druck beaufschlagt. Die MAO-Lösung wurde aus dem Hoke[®]-Zylinder bei einem geringgradig höheren Druck zugefügt. Der Ethylen-Druck des Reaktors wurde dann auf den gewünschten Druck eingestellt (Tabelle 1). Das Reaktionsgemisch wurde für eine bestimmte Zeitdauer gerührt (Tabelle 1). Die Wärmequelle wurde entfernt. Das Ethylen wurde auf ca. 210 kPa entlüftet. Der Reaktor wurde wieder mit Stickstoff bei 1,4 MPa gefüllt und wurde dann auf 210 kPa entlüftet. Dies wurde einmal wiederholt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf RT (Raumtemperatur) abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde dann langsam in 400 ml Methanol gegossen, gefolgt von Zufügen von 6 ml konz. HCl. Nach 25-minütigem Rühren bei RT wurde das Polymer filtriert, sechsmal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

BEISPIEL 18-76 (AUSSER BEISPIELE 22 UND 23) UND VERGLEICHSBEISPIELE H-N

[0047] Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Siliciumdioxid-Trägerkatalysatoren: In einem Trockenschrank wurde eine der Übergangsmetall-Verbindungen (jedoch nicht A) und Verbindung A (0,1 Gew.-% in Biphenyl) und von Siliciumdioxid getragenes MAO (18 Gew.-% in Al, Albermarle) mit 15 ml Toluol in einem 20 ml Fläschchen gemischt. Das Fläschchen wurde 45 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Der Feststoff wurde filtriert, mit 3 x 5 ml Toluol gewaschen und 1 Stunde im Vakuum getrocknet. Er wurde dann in einem Tiefkühlteil im Trockenschrank getrocknet und am gleichen Tag aufgebraucht.

[0048] Allgemeines Verfahren für die Ethylen-Polymerisation in der Gasphase mittels der Trägerkatalysatoren unter Verwendung eines Harper-Block-Reaktors: In einem Trockenschrank wurden Trägerkatalysatoren (jeweils 5,0 mg oder 2,0 mg, außer Beispiel 20, in dem 15,0 mg verwendet wurden) in GC-Fläschchen gewogen. Diese wurden in einen Harper-Block-Reaktor gebracht. Der Reaktor wurde aus dem Trockenschrank genommen und mit 1,21 MPa Ethylen beschickt. Er wurde dann 1 h unter 1,12 MPa Ethylen in ein Ölbad bei 90°C gebracht. Die Reaktortemperatur erreichte nach 23 Minuten 85°C und nach 35 min 87°C. Die Temperatur blieb für den Rest der Reaktion bei 87°C. (Zeit, Temperatur und Druck für die Beispiele in Tabellen 7-9, wie angegeben). Ethylen wurde entlüftet. Die Polymere wurden gewogen, und dann ohne Reinigung der ¹H-NMR-Analyse (TCE-d₂, 120°C) unterzogen. Nähere Einzelheiten zu diesen Polymerisationen sind in Tabellen 2-9 ersichtlich.

[0049] In Tabelle 10 ist die Verzweigungsverteilung [in Seitenketten pro 1 000 Methylengruppen (CH₂-Gruppen)] der Produkt-Polymere ausgewählter Beispiele angegeben. Sie werden mittels ¹³C-NMR (TCB, 120°C) bestimmt. Verfahren zum Messen der Verzweigungsverteilung sind in der Weltpatentanmeldung 96/23010 zu finden.

[0050] In allen den Tabellen, wo bereitgestellt, werden Verzweigungsgrade in den Polymeren, Me/1000

CH₂-Gruppen, Methylgruppen pro 1000-Methylengruppen im Polymer anhand des in der Weltpatentanmeldung 96/23010 beschriebenen Verfahrens bereitgestellt. In den Tabellen ist PE Polyethylen, TON ist Mole polymerisierten Ethylens/Mol Polymerisationskatalysatoren (anwesende Übergangsmetall-Verbindungen insgesamt)/h, Mn ist die Zahlenangabe des mittleren Molekulargewichts, PDI ist Mw/Mn, worin Mw das Gewichtsmittel des Molekulargewichts darstellt, und P den Ethylendruck darstellt. Das verwendete PMAO-IP betrug 13,5 Gew.-% in Toluol. Die Menge des restlichen α -Olefins im Polymer wurde anhand der ¹H-NMR, mittels Messung der Vinyl-Protonensignale des α -Olefins bestimmt.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	Katalysator, Menge ($\times 10^{-6}$ mol)	Katalysator A ($\times 10^{-6}$ mol)	$P_{C_{2H_4}}$ MPa	T(°C)	Zeit (min.)	MMAO (ml)	PE-Ausbeute (g)	Anzahl Me pro 1000 CH_2	Schmelzpunkt (°C)	Mn/PDI	Dichte (IR) (g/cm^3)
F	B, 8,1	0	1,21	70-100	35	4,2	15,0	1	134	43,700/2,2	0,952
13	B, 8,1	0,26	1,31	81-96	25	4,2	24,0	17	116, 103	32,400/2,2	0,914
G	C, 2,2	0	1,1	90	30	1,2	11,0	4	132	11,700/19,7	0,940
14	C, 9,5	0,06	1,31	109-126	30	4,8	31,2	8	133	125,000/2,7	0,937
15	C, 9,5	0,13	1,34	80-120	36	4,8	30,0	11	119	68,400/2,5	0,922
16	C, 4,6	0,26	1,3	71-96	25	2,4	10,3	45	121, 56	94,000/2,3 261/2,8*	0,895
17	C, 3,0	2,3	1,41	100-116	43	1,5	16,6	52	117, 98 84	65,000/2,1 214/3,4*	0,922

* Auf α -Olefine zurückzuführende bimodale Verteilung

TABELLE 2

Beispiel Nr.	Katalysator und Menge ($\times 10^{-6}$ mol)	Katalysator A ($\times 10^{-6}$ mol)	Al:M:Fe-Verhältnis M = Zr, Ti oder Fe	PE-Ausbeute (g)	Anzahl Me/1000 CH_2	Tm (°C)	Mn/PDI	TON
H	B, 0,033	0	1000:1:0	0,195	5	127	24 039/5,2	210 000
I	C, 0,033	0	1000:1:0	0,075	4	126	125 451/2,1	82 000
18	B, 0,033	0,001	1000:1:0.03	0,485	15	120	48 213/4,1	500 000
19	B, 0,033	0,0033	1000:1:0.1	0,159	62	125	1 916/24,0	150 000
20	C, 0,099	0,0030	1000:1:0.03	0,200	35	113	63 534/2,7	70 000
21	D, 0,033	0,0017	1000:1:0.05	0,228	4	133	2 150/26,2	240 000

TABELLE 3

Beispiel Nr.	Katalysator und Menge ($\times 10^{-6}$ mol)	Katalysator A ($\times 10^{-6}$ mol)	Al:M:Fe-Verhältnis M = Zr, Ti oder Fe	PE-Ausbeute (g)	Anzahl Me/1000 CH ₂	TON
J	H, 0,033	0	1000:1:0	0,421	2	460 000
K	I, 0,033	0	1000:1:0	0,135	4	150 000
L	G, 0,033	0	1000:1:0	0,420	2	460 000
M	K, 0,033	0	1000:1:0	0,091	3	99 000
N	R, 0,033	0	1000:1:0	0,203	2	220 000

TABELLE 4

Beispiel Nr.	Katalysator und Menge (X 10 ⁻⁶ mol)	Katalysator A (X 10 ⁻⁶ mol)	Al:M:Fe-Verhältnis M = Zr, Ti oder Fe	PE-Ausbeute (g)	Anzahl Me/1000 CH ₂	T _m (°C)	Mn/PDI	TON	Im Polymer zurückgebliebene α-Olefine
24	F, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,073	66	120	213/18,5	76 000	signifikant
25	G, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,503	13	122, 115	41,525/4,7	520 000	fast keine
26	H, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,752	9	120, 115	54,825/4,7	780 000	fast keine
27	I, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,562	31	119	72,982/3,2	580 000	fast keine
28	J, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,032	54	-	895/5,6	33 000	kleine Menge
29	K, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,240	16	123	1,124/16,5	250 000	kleine Menge
30	L, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,112	75	116, 102	-	116 000	signifikant
31	M, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,092	61	119	-	96 000	signifikant
32	N, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,068	75	124	485/18,3	71 000	kleine Menge
33	O, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,024	15	-	-	25 000	fast keine
34	P, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,019	12	-	-	20 000	kleine Menge
35	Q, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,082	40	-	-	85 000	signifikant
36	2, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,157	7	-	-	160 000	-
37	R, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,416	10	122	37,993/7,3	450 000	fast keine
38	S, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,056	59	-	-	58 000	signifikant
39	T, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,023	73	-	-	24 000	signifikant
40	U, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,102	69	-	-	110 000	signifikant
41	V, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,059	78	-	-	61 000	signifikant

TABELLE 5*

Beispiel Nr.	Katalysator und Menge (X 10 ⁻⁶ mol)	Katalysator A (X 10 ⁻⁶ mol)	Al:M:Fe-Verhältnis M = Zr, Ti oder Fe	PE-Ausbeute (g)	Anzahl Me/1000 CH ₂	Mn/PDI	TON	Im Polymer zurückgebliebene α -Olefine
42	D, 0,033	0,0033	1000:1:0,10	0,481	8	3 346/48,6	360 000	signifikant
43	D, 0,033	0,0082	1000:1:0,25	0,534	14	402/156,0	350 000	signifikant
44	D, 0,033	0,016	1000:1:0,50	0,566	20	800/103,0	310 000	signifikant

* Die Reaktionszeit beträgt hier 80 Minuten

TABELLE 6

Beispiel Nr.	Katalysator und Menge (X 10 ⁻⁶ mol)	Katalysator A (X 10 ⁻⁶ mol)	Al:M:Fe-Verhältnis M = Zr, Ti oder Fe	PE-Ausbeute (g)	Anzahl Me/1000 CH ₂	T _m (°C)	Mn/PDI	TON	Dichte (g/cm ³)
45	H, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,772	6	124	43 791/6,0	800 000	0,930
46	H, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,367	8	124	82 151/3,7	950 000	-
47	I, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,566	38	114	70 462/4,0	590 000	0,909
48	I, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,226	32	-	-	590 000	-
49	B, 0,033	0,0010	1000:1:0,03	0,442	8	127	52 673/4,9	460 000	0,928
50	B, 0,033	0,0010	1000:1:0,03	0,563	17	120	52 350/4,9	600 000	-
51	B, 0,013	0,0004	1000:1:0,03	0,134	16	-	-	350 000	-
52	H, 0,033	0,0010	1000:1:0,03	0,699	-	-	-	740 000	-
53	N, 0,013	0,0004	1000:1:0,03	0,362	6	124	55 102/5,0	960 000	-
54	I, 0,033	0,0010	1000:1:0,03	0,376	15	118	98 599/4,0	400 000	-
55	G, 0,033	0,0010	1000:1:0,03	0,665	5	124	38 693/6,0	700 000	-

TABELLE 7*

Beispiel Nr.	Katalysator und Menge (X 10 ⁶ mol)	Katalysator A (X 10 ⁶ mol)	Al:M:Fe-Verhältnis M = Zr, Ti oder Fe	PE-Ausbeute (g)	Anzahl Me/1000 CH ₂	Tm (°C)	Mn/PDI	TON
56	B, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,740	22	118, 101	54 573/4,0	380 000
57	B, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,206	24	-	-	270 000
58	H, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	1,158	7	121	92 063/4,9	600 000
59	H, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,651	12	-	-	850 000
60	I, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,439	24	102	102 798/3,8	230 000
61	I, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,390	25	-	-	510 000
62	G, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,871	9	121	45 311/4,7	450 000

*Zwei h bei 70°C und 2,4 MPa Ethylendruck.

TABELLE 8*

Beispiel Nr.	Katalysator und Menge (X 10 ⁶ mol)	Katalysator A (X 10 ⁶ mol)	Al:M:Fe-Verhältnis M = Zr, Ti oder Fe	PE-Ausbeute (g)	TON
63	B, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,143	370 000
64	B, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,115	300 000
65	Li, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,305	790 000
66	H, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,215	560 000
67	I, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,093	240 000
68	I, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,108	280 000
69	G, 0,013	0,0007	1000:1:0,05	0,349	900 000

Eine h bei 90°C bei 2,4 MPa Ethylendruck.

TABELLE 9*

Beispiel Nr.	Katalysator und Menge (X 10 ⁻⁶ mol)	Katalysator A (X 10 ⁻⁶ mol)	Al:M:Fe-Verhältnis M = Zr, Ti oder Fe	PE-Ausbeute (g)	Anzahl Me/1000 CH ₂	Mn/PDI	TON
70	B, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,534	37	42 448/3,4	280,000
71	B, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,489	45	-	250,000
72	H, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,969	17	77 142/4,8	500,000
73	H, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	1,027	11	-	530,000
74	I, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,442	34	96 383/4,2	230,000
75	I, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,466	32	-	240,000
76	G, 0,033	0,0017	1000:1:0,05	0,710	8	39 693/4,9	370,000

*Zwei h bei 60°C, 2,4 MPa Ethylen druck

BEISPIEL 22

[0051] In einem Trockenschrank wurden 1,7 mg Verbindung E und 1,0 mg Verbindung A mit 40 ml Toluol in einem Schlenk-Kolben gemischt. Dies wurde aus dem Trockenschrank genommen und wurde 15 min bei 0°C mit Ethylen gespült. MAO-Toluol-Lösung (0,64 ml, 13,5 Gew.-%) wurde eingespritzt. Das Gemisch wurde 12 min bei 0°C unter 0 kPa Ethylen gerührt. Methanol (100 ml) wurde eingespritzt, gefolgt von 1 ml konz. HCl. Nach 25-minütigem Rühren bei RT wurde der weiße Feststoff filtriert, mit 6 × 20 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff (2,9 g) erhalten. ¹H-NMR in TCE-d₂ bei 120°C: 44

TABELLE 10

Beispiel Nr.	Me insgesamt	Me	Et	Pr	Bu	Am	Hex und höher
15	10,5	0	4,6	0	2,4	0	4,3
13	16	0	6,5	0	3,2	0	6,5
26	6,9	0	2,9	0	0,4	0	2,5
47	23	0	8,6	0	4,7	0	10,7
49	81	0	36	0	1,3	0	3,1

Me/1000 CH₂. Das Polymer enthielt eine a signifikante Menge α-Olefine.

BEISPIEL 23

[0052] In einem Trockenschrank wurden 30,5 mg Verbindung A mit 30,5 g Biphenyl in einem 100 ml fassenden Pyrex®-Glaskolben gemischt. Dies wurde 25 Minuten in einem Bad bei 100°C gemischt, während welcher Zeit Verbindung A zur Bildung einer tiefgrünen Lösung in Biphenyl aufgelöst wurde. Die Lösung wurde abkühlen lassen, bis sie fest wurde. Es wurde ein 0,1 gew.-%iges homogenes Gemisch aus Verbindung A/Biphenyl erhalten.

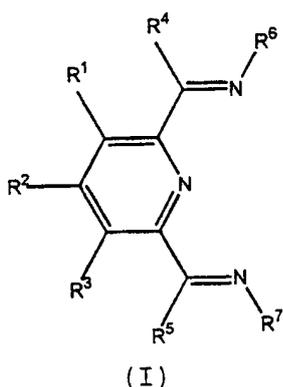
BEISPIEL 77

[0053] Ein 600 ml fassender Parr®-Reaktor wurde unter Vakuum aufgeheizt und dann unter Stickstoff abkühlen lassen. In einem Trockenschrank wurde einem 300 ml fassenden RB-Kolben 150 ml 2,2,4-Trimethylpentan zugefügt. Der Kolben wurde mit einer Verschlusskappe mit einem Gummiseptum verschlossen. Der Kolben wurde aus dem Trockenschrank genommen. Das 2,2,4-Trimethylpentan-Lösungsmittel wurde unter Stickstoffschutz in den Reaktor kanüliert. Der Reaktor wurde mit Stickstoff unter Druck gesetzt, und danach wurde der Stickstoff freigesetzt. Dies wurde einmal wiederholt. Der Reaktor wurde auf 70°C erhitzt. Dann wurden in einem Trockenschrank 160 mg Trägerkatalysator (hergestellt unter Befolgung des allgemeinen Verfahrens zur Herstellung von Siliciumdioxid-Trägerkatalysatoren, er enthielt 0,0011 mmol Verbindung B, 0,000057 mmol Verbindung A und 1,1 mmol MAO) mit 4 ml Cyclohexan gemischt und in eine 5 ml fassende gasdichte Spritze mit langer Nadel überführt. Dies wurde aus dem Trockenschrank genommen und unter Stickstoffschutz (positiver Stickstoffdruck) in den Reaktor gespritzt. Der Reaktor wurde mit 1,2 MPa Stickstoff mit Druck beaufschlagt, dann auf 14 kPa abgesenkt. Dies wurde einmal wiederholt. Der Reaktor wurde unter Rühren mit Ethylen auf 12 MPa mit Druck beaufschlagt. Das Reaktionsgemisch wurde 60 min zwischen 70°C bis 97°C gerührt. Die Wärmequelle wurde entfernt. Ethylen wurde auf ca. 210 kPa entlüftet. Der Reaktor wurde wieder mit 1.4 MPa Stickstoff gefüllt und wurde auf 140 kPa abgesenkt. Dies wurde zweimal wiederholt. Die Lösung wurde in 300 ml Methanol gegossen. Das Polymer wurde filtriert, mit 6 × 50 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde weißes Polymer (19,7 g) erhalten. ¹H-NMR in TCE-d₂ bei 120°C: 34 Me/1000 CH₂. Mw = 98 991; Mn = 35 416 (PDI = 2,8). Dichte: 0,902 g/cm³. Schmelzindex: 1,03 (190°C). ¹³C-NMR (120°C, TCE-d₂): Das Me betrug insgesamt 29,4 (Me = 0; Et = 10,8; Druck = 0,0; Bu = 6,0; Hex und höher = 11,7).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, umfassend Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen:

(a) eines ersten aktiven Polymerisationskatalysators für die Olefine, der einen Fe- oder Co-Komplex eines Liganden der Formel



darstellt, worin:

R¹, R² und R³ jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, eine inerte funktionelle Gruppe oder substituiertes Hydrocarbyl darstellen und

R⁶ und R⁷ für Aryl oder substituiertes Aryl stehen;

(b) eines zweiten aktiven Polymerisationskatalysators für die Olefine, der ein oder mehrere Übergangsmetalle(e) enthält;

(c) mindestens eines ersten Olefins, das durch den ersten aktiven Polymerisationskatalysator polymerisiert

werden kann und

(d) mindestens eines zweiten Olefins, das durch den zweiten aktiven Polymerisationskatalysator polymerisiert werden kann;

worin die Polymerisation mit dem ersten aktiven Polymerisationskatalysator und die Polymerisation mit dem zweiten Polymerisationskatalysator simultan durchgeführt werden;

und vorausgesetzt dass wenn der erste aktive Polymerisationskatalysator 2,6-Diacetylpyridinebis(2,4,6-Trimethylanyl) Eisendichlorid ist und wenn der zweite aktive Polymerisationskatalysator ein Ziegler-Natta-Katalysator ist, hergestellt durch das Mischen von 20 kg Siliciumdioxid und 30 Mol Hexamethyldisilazan, gefolgt von einer Hinzufügung von 30 Mol Dibutylmagnesium, dann 60 Mol t-Butylchlorid, dann 3 Mol Titaniumtetrachlorid und 3 Mol Titaniumtetra-n-propylat; dann umfasst die Polymerisation nicht das Kontaktieren der Katalysatoren mit Ethylen bei einem Druck von 8 bar Überdruck (900 kPa), Wasserstoff bei einem Druck von 0,5 bar Überdruck (150 kPa) und 1-Hexen bei einem Druck von 0,2 bar Überdruck (120 kPa) und eine Reaktionstemperatur von 80°C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der zweite aktive Polymerisationskatalysator ein Polymerisationskatalysator des Ziegler-Natta- oder des Metallocen-Typs ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das erste Olefin und das zweite Olefin beide Ethylen sind.

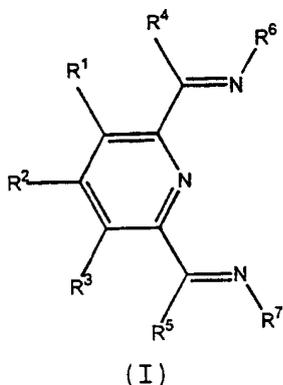
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das erste Olefin Ethylen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin eines oder beide des ersten Olefins und des zweiten Olefins jeweils unabhängig Ethylen oder Propylen ist/sind.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin das erste Olefin und das zweite Olefin gleich sind.

7. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, umfassend Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen:

(a) eines ersten aktiven Polymerisationskatalysators für die Olefine, der einen Fe- oder Co-Komplex eines Liganden der Formel



darstellt, worin:

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

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

R^6 und R^7 für Aryl oder substituiertes Aryl stehen;

(b) eines zweiten aktiven Polymerisationskatalysators für die Olefine, der ein oder mehrere Übergangsmetalle(e) enthält;

(c) mindestens eines ersten Olefins, das durch den ersten aktiven Polymerisationskatalysator polymerisiert werden kann und

(d) mindestens eines zweiten Olefins, das durch den zweiten aktiven Polymerisationskatalysator polymerisiert werden kann

und vorausgesetzt, dass:

eines oder beide des ersten Olefins und des zweiten Olefins Ethylen ist/sind;

einer des ersten Polymerisationskatalysator und des zweiten Polymerisationskatalysator ein Oligomer der Formel $R^{60}CH=CH_2$ aus dem Ethylen herbeiführt, worin R^{60} n-Alkyl ist

und worin die Polymerisationen die den ersten und den zweiten aktiven Polymerisationskatalysator benutzen

simultan durchgeführt werden; und ein verzweigtes Polyolefin ein Produkt des Polymerisationsverfahrens ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin das erste Olefin und das zweite Olefin Ethylen ist und andere polymerisierbare Olefine nicht zugefügt werden.

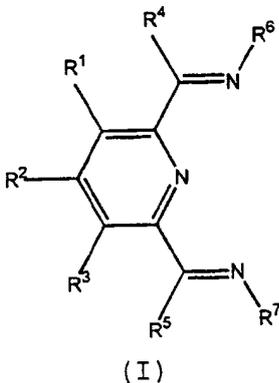
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, worin der Komplex ein Fe-Komplex und das erste Olefin Ethylen ist.

10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, worin der erste Polymerisationskatalysator ein Fe-Komplex ist und das Oligomer herbeiführt.

11. Verfahren nach Anspruch 7, das in der Gasphase durchgeführt wird.

12. Polymerisationskatalysator-Komponente, umfassend:

(a) einen ersten aktiven Polymerisationskatalysator für die Olefine, der einen Fe- oder Co-Komplex eines Liganden der Formel



darstellt, worin:

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

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

R^6 und R^7 für Aryl oder substituiertes Aryl stehen;

(b) einen zweiten aktiven Polymerisationskatalysator für die Olefine, der ein oder mehrere Übergangsmetall(e) enthält;

(c) einen Katalysatorträger und

(d) optional einen oder mehrere Polymerisationskatalysator-Aktivator(en) für einen oder beide von (a) und (b), worin einer des ersten Polymerisationskatalysators und des zweiten Polymerisationskatalysators ein Oligomer der Formel $R^{60}CH=CH_2$ aus den Ethylen herbeiführt, worin R^{60} n-Alkyl darstellt.

13. Polymerisationskatalysator-Komponente nach Anspruch 12, worin der zweite aktive Polymerisationskatalysator ein Polymerisationskatalysator des Ziegler-Natta- oder des Metallocen-Typs ist.

14. Polymerisationskatalysator-Komponente nach Anspruch 12, worin (d) anwesend ist und eine Alkylaluminium-Verbindung ist.

15. Polymerisationskatalysator-Komponente nach Anspruch 12, worin der zweite aktive Polymerisationskatalysator ein Übergangsmetall-Komplex eines Bis(carboximidatons) ist.

16. Homopolyethylen, enthaltend mindestens 2 Ethyl-Seitenketten, mindestens 2 Hexyl- oder längere Seitenketten und mindestens eine Butyl-Seitenkette pro 1000 Methylengruppen und vorausgesetzt, dass das Polyolefin weniger als 5 Methyl-Seitenketten pro 1000 Methylengruppen aufweist.

worin Homopolyethylen ein Polymer bedeutet, das in einer Polymerisation herbeigeführt wird, bei der Ethylen das einzige polymerisierbare Olefin ist, das dem Polymerisationsverfahren in einem einzelnen Schritt, Reaktor oder mittels simultaner Reaktionen zugefügt wird.

und worin der Homopolyethylen erhältlich ist nach dem Vorgang nach einem der Ansprüche 7 bis 11; aber nicht einschließlich die Homopolyethylene die folgendes umfassen:

(1) 0,7 Methyl-Seitenketten, 8,1 Ethyl-Seitenketten, 5,2 Butyl-Seitenketten und 7,3 Hexyl- oder längere Seiten-

ketten pro 1000 Kohlenstoffatome, ein Mw von 58000, ein Mn von 900, ein Mw/Mn Verhältnis von 67,7, ein Schmelzpunkt von 123,1°C, 45,6% Kristallinität und eine Dichte von 0,925g/cm³; oder

(2) 3,8 Ethyl-Seitenketten, 3,0 Butyl-Seitenketten und 4,0 Hexyl- oder längere Seitenketten pro 1000 Kohlenstoffatome, ein Schmelzindex von 2.27 g/10 min unter einer Last von 2,16 kg, ein Schmelzindex unter hoher Last von 117,4 g/10 min unter einer Last von 21,6 kg, ein Mw von 119000, ein Mn von 3000, ein Mw/Mn Verhältnis von 39.9, ein Schmelzpunkt von 127,2°C, 58,8% Kristallinität und eine Dichte von 0,928 g/cm³.

17. Homopolyethylen, enthaltend mindestens 10 Ethyl-Seitenketten, mindestens 10 n-Hexyl- oder längere Seitenketten und mindestens 5 n-Butyl-Seitenketten pro 1000 Methylengruppen und vorausgesetzt, dass das Homopolyethylen weniger als 5 Methyl-Seitenketten pro 1000 Methylengruppen aufweist; worin Homopolyethylen ein Polymer bedeutet, das in einer Polymerisation bewirkt wird, worin Ethylen das einzige polymerisierbare Olefin ist, das dem Polymerisationsverfahren in einem einzelnen Schritt, Reaktor oder mittels simultaner Reaktionen zugefügt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen