



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 14 554 T2** 2004.04.08

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 906 920 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 14 554.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 402 400.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **30.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.04.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.04.2004**

(51) Int Cl.7: **C08F 4/02**
C08F 4/60

(30) Unionspriorität:

9712270 02.10.1997 FR

(73) Patentinhaber:

Atofina, Puteaux, FR

(74) Vertreter:

**Brandenburg Dunkelberg & Franke Partnerschaft
Patentanwälte, 47259 Duisburg**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, DE, ES, FI, FR, GB, IT, NL, SE

(72) Erfinder:

**Saudemont, Thierry, 64270 Salies De Bearn, FR;
Spitz, Roger, 69006 Lyon, FR; Broyer, Jean-Pierre,
69500 Bron, FR; Malinge, Jean, 64300 Loubieng,
FR; Verdel, Nathalie, 81600 Gaillac, FR**

(54) Bezeichnung: **Fester Aktivierungsträger für die Metallocenkatalysatoren in der Olefinpolymerisation, Herstellungsverfahren, Katalysatorsystem und entsprechendes Polymerisationsverfahren**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen festen Träger zur Aktivierung von Metallocenen als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation; ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Trägers; ein entsprechendes katalytisches System; sowie die Polymerisation von Olefinen in Suspension oder Gasphase mit Hilfe eines solchen katalytischen System.

[0002] Die (Co-)Polymerisation von Ethylen und α -Olefinen in Gegenwart eines Metallocen-/Aluminoxan-Katalysatorsystems ist wohl bekannt. Das erste, bekannte, sehr aktive katalytische System diesen Typs ist ein solches auf Basis von Zirconocen: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{Aluminoxan}$. Die Metallocen-/Aluminoxan-Katalysatorsysteme sind im Polymerisationsmedium löslich. Die fortschreitende Entwicklung auf diesem Gebiet hat zu anderen Metallocenkatalysatoren geführt, wie den verbrückten Metallocenen, die im Falle der Co-Polymerisation von Ethylen mit α -Olefinen eine verbesserte Homogenität der Verteilung der Co-Monomeren in der Molekülkette ermöglichen.

[0003] Die Aluminoxane, insbesondere das am meisten verwendete Methylaluminoxan, weisen jedoch den Nachteil auf, dass die Produkte kostspielig und instabil sind, was teilweise auf eine schlechte Morphologie der Polymere zurückzuführen ist, was wiederum eine Verschmutzung der Reaktoren hervorruft und den Transport sehr schwierig gestaltet.

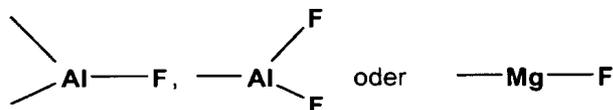
[0004] Die Anmelderin hat zur Lösung dieser Probleme herausgefunden, ein in der Polymerisation von Olefinen aktives Katalysesystem auf Basis von Metallocenen zu verwenden, das kein oder weniger Aluminoxan als in der Vergangenheit verwendet.

[0005] Es ist nun anerkannt, dass ein Metallocenkomplex unter seiner aktiven Form eine kationische Struktur aufweist. Dies konnte gezeigt werden mit Hilfe von vielfältigen spektrometrischen Methoden und aufgrund der äquivalenten Eigenschaften von zwei Polymeren, wobei zum einen ein Metallocen/Aluminoxan-System und zum anderen Systeme aus Metallocen und stabilisierenden kationischen Salzen verwendet wurden. Es wird angenommen, dass die Rolle des Aluminoxan in der Alkylierung des Metallocens der Aktivierung der methylierten Spezies durch Bildung eines kationischen Komplexes und der Stabilisierung dieser aktiven Spezies liegt. Es wurden eine Reihe von nicht koordinierten Gegenionen vorgeschlagen, um das Aluminoxan in seiner Rolle als Aktivator zu ersetzen [J. Ewen, M. Elder, R. Jones, L. Haspeslagh, J. Atwood, S. Bott, K. Robinson: Makromol. Chem. Macromol. Symp. 48/49, 253 (1991); M. Bochmann, S. Lancaster: Organometallics 12, 633 (1993)].

[0006] Die Anmelderin hat herausgefunden, dass das Gegenion des kationischen aktiven Komplexes aus einem festen Träger gebildet werden kann; bevorzugt weist der feste Träger eine definierte und kontrollierte Struktur auf, vergleichbar mit derjenigen des in der klassischen Ziegler-Natta-Katalyse verwendeten Trägers, um die physikalische Entwicklung der Polymerisation zu erlauben, wobei der genannte Träger funktionalisiert ist, um saure Reste einzuführen, die das Metallocen aktivieren ohne es zu komplexieren.

[0007] Der erfindungsgemäße feste Träger, welcher nachfolgend definiert wird, stellt einen aktivierenden Träger da, der es erlaubt, mindestens ein gleich hohes, aber oftmals ein höheres Aktivierungsniveau in der Polymerisation von Olefinen zu erzielen als die Aktivierung, die ein rein homogenes System zeigt.

[0008] Die vorliegende Erfindung hat also zunächst einen festen Träger zur Aktivierung von Metallocenen bei der Olefinpolymerisation zum Gegenstand, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er aus einem Gemenge von Teilchen eines Trägers einer festen, katalytischen Verbindung besteht, gebildet aus mindestens einem porösen anorganischen Oxid; die genannten Teilchen sind so oberflächenmodifiziert, dass sie aluminium- oder magnesiumhaltige Lewis-saure Reste der Formeln:



aufweisen, wobei die Gruppen $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Al} \\ \diagdown \end{array}$ aus einem Funktionalisierungsmittel

stammen, das mit OH-Gruppen reagiert hat, die aus den Teilchen des Basisträgermaterials stammen, und wobei bei der Funktionalisierungsreaktion eine Fluorierungsreaktion folgt.

[0009] Eine direkte Verwendung von Aluminium und/oder Magnesiumfluoriden stellt Schwierigkeiten dar, die überwunden werden können durch die Bereitstellung eines Trägers mit adäquaten Korngrößen und porösen Eigenschaften.

[0010] Die porösen, anorganischen Oxide sind bevorzugt ausgewählt aus Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen.

[0011] Die Teilchen aus porösem, anorganischen Oxid besitzen bevorzugter Weise, mindestens eine der folgenden Eigenschaften:

- sie enthalten Poren von 7,5 bis 30 nm (75 bis 30);
- sie weisen eine Porosität von 1,4 ccm/g auf;
- sie weisen eine spezifische Oberfläche von 100 bis 600 m²/g; und
- sie weisen einen mittleren Durchmesser von 1 bis 100 µm auf.

[0012] Vor seiner Modifikation weist der Träger an seiner Oberfläche OH-Gruppen auf, insbesondere 0,25 bis 10 und in einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform 0,5 bis 4 OH-Gruppen/nm². Nach seiner Modifikation weist der genannte vorliegende Träger aluminium- oder magnesiumhaltige Lewis-saure Reste auf, die pro nm² mindestens teilweise fluoriert sind.

[0013] Der Träger kann diverser Natur sein. Je nach seiner Art, seinem Hydratationsgehalt und seinem Wasserrückhaltevermögen kann man mehr oder weniger intensive Dehydratisierungsbehandlungen vornehmen entsprechend dem gewünschten OH-Gruppengehalt auf der Oberfläche.

[0014] Ein Fachmann kann eine Dehydratisierungsbehandlung, die er für den ausgewählten Träger anwenden will, mit Routinetests je nach dem gewünschten OH-Gruppengehalt auf der Oberfläche bestimmen.

[0015] Zum Beispiel kann, wenn der Träger – gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung – aus Siliziumdioxid ist, das Siliziumdioxid zwischen 100°C und 1000°C erhitzt werden, bevorzugt zwischen 140°C und 800°C, unter Zuführung von Inertgas wie Stickstoff oder Argon bei Atmosphärendruck oder im Vakuum, zum Beispiel bei einem absoluten Druck von 1×10^{-2} mbar, für zum Beispiel 60 Minuten. Für die thermische Behandlung kann das Siliziumdioxid zum Beispiel mit NH₄Cl gemischt werden, um die Dehydratisierung zu beschleunigen.

[0016] Wenn die thermische Behandlung zwischen 100 und 450°C durchgeführt wird, ist es möglich, nachfolgend eine Silanisierungsbehandlung vorzunehmen. Diese Art der Behandlung hat zum Ziel, auf der Oberfläche des Trägers ein Siliziumderivat aufzupropfen, um die Oberfläche hydrophober zu machen. Dieses Silan kann zum Beispiel ein Alkoxytrialkylsilan wie Methoxytrimethylsilan oder Trialkylchlorosilan wie Trymethylchlorosilan oder Tryethylchlorosilan sein.

[0017] Das Silan wird generell auf dem Träger aufgebracht, in dem eine Suspension des Trägers in einer organischen Lösung des Silans hergestellt wird. Das Silan kann zum Beispiel in einer Konzentration zwischen 0,1 und 10 Mol pro Mol OH-Gruppen auf dem Träger verwendet werden. Das Lösungsmittel für diese Lösung kann ausgewählt werden aus linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Hexan oder Heptan, gegebenenfalls substituierten alicyclischen Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan, aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Benzol oder Xylen. Die Behandlung des Trägers wird generell zwischen 50°C und 150°C für eine Dauer von 1 bis 48 Stunden und ohne Rühren durchgeführt.

[0018] Nach der Silanisierung wird das Lösungsmittel entfernt, zum Beispiel durch Absaugen oder Filtration, und der Träger wird anschließend gewaschen, bevorzugt mit reichlich Lösungsmittel, zum Beispiel mit 0,3 l Lösungsmittel pro Gramm Träger. Der Oberflächenanteil des Trägers an OH-Gruppen kann mit Hilfe bekannter Techniken eingestellt werden, wie zum Beispiel durch Reaktion einer Organomagnesiumverbindung wie CH₃MgI mit dem Träger, gefolgt von der quantitativen Bestimmung des entstehenden Methans [McDaniel, J. Catal., 67, 71 (1981)]; durch Reaktion von Triethylaluminium mit dem Träger und quantitativer Bestimmung des entstehenden Ethans [Dissertation von Veronique Gachard-Pasquet, Université Claude Bernard – LYON 1, France, 1985, pages 221–224].

[0019] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die genannten aluminium- und/oder magnesiumhaltigen Lewis-sauren Reste, die mindestens teilweise fluoriert sind, gebildet durch die Reaktion von OH-Gruppen, die aus den Teilchen des Basisträgermaterials stammen, mit mindestens einem Funktionalisierungsmittel, ausgewählt aus:

- Verbindungen der Formel (I):



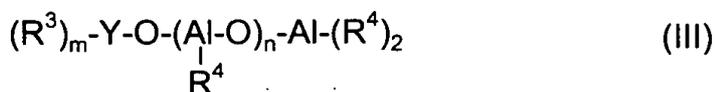
in denen die Reste R¹, gleich oder verschieden, jeweils einen C₁- bis C₂₀-Alkylrest darstellen;

- Verbindungen der Formel (II):



in denen die Reste R², gleich oder verschieden, jeweils einen C₁- bis C₂₀-Alkylrest darstellen;

- Verbindungen der Formel (III):



in der:

- die Reste R³, gleich oder verschieden, jeweils einen C₁- bis C₁₂-Alkylrest oder einen C₁- bis C₁₂-Aloxyrest darstellen;
- die Reste R⁴, gleich oder verschieden, jeweils einen C₁- bis C₁₂-Alkylrest oder einen C₁- bis C₁₂-Alkoxyrest darstellen;
- Y Al oder Si darstellt und m den Wert 2 hat, wenn Y Aluminium ist, und den Wert von 3 hat, wenn Y = Si ist; und
- n entweder 0 oder eine ganze Zahl zwischen 1 und 40 darstellt; vorzugsweise hat n den Wert 0 oder ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 20;
- Verbindungen der Formel (IV):



in der:

- die Reste R⁵ jeweils einen C₁- bis C₈-Alkylrest darstellen; und
- p eine ganze Zahl zwischen 3 und 20 ist,

und diese Funktionalisierungsreaktion von einer Fluorierungsreaktion gefolgt wird.

[0020] Als Beispiele für Verbindungen der Formel (I) kann man solche anführen, in denen die Reste R¹ Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Hexylreste darstellen und das Aluminium 1, 2 oder 3 verschiedene Reste tragen kann; eine bevorzugte Verbindung (I) ist Triethylaluminium.

[0021] Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind solche, in denen die Reste R² Methyl-, Ethyl- oder Butylreste darstellen; eine bevorzugte Verbindung (II) ist N-Butyl-sek.-butylmagnesium.

[0022] Als Beispiele der Verbindungen der Formel (III) kann man Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan (C₂H₅O)₃Si-O-Al-O-Al(OC₄H₉)₂, Tetraisobutyldialuminoxan (i-Bu)₂-Al-O-Al-(i-Bu)₂ und oligomere, lineare Alkylaluminoxane anführen, insbesondere solche, in denen R³ und R⁴ Methylgruppen sind.

[0023] Die Verbindungen der Formel (IV) sind oligomere, cyclische Alkylaluminoxane; insbesondere solche, in denen die Reste R⁵ Methylgruppen sind.

[0024] Die vorliegende Erfindung umfasst gleichermaßen einen funktionalisierten fluorierten Träger, der nachfolgend beschrieben wird, in einem präimprägnierten Zustand für einen Metallocenkatalysator, wobei der genannte Metallocenkatalysator gegebenenfalls einer Präalkylierungsbehandlung unterzogen wurde, die vor oder nach der Präimprägnierung dieses Trägers durchgeführt wird.

[0025] Die vorliegende Erfindung umfasst gleichermaßen ein Verfahren zur Herstellung eines festen Trägers zur Aktivierung von Metallocenen als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemenge von Teilchen eines Trägers, die aus mindestens einem porösen anorganischen Oxid stammen und auf der Oberfläche OH-Gruppen aufweisen, unter Verwendung eines Funktionalisierungsmittels, welches zur Pfropfung von aluminium- und/oder magnesiumhaltigen Lewis-sauren Gruppen auf diese Teilchen geeignet ist, einer Funktionalisierung unterzogen wird; und dass anschließend diese so gepfropften Teilchen des Trägers einer Fluorierungsbehandlung unterzogen werden.

[0026] Zur Durchführung eines solchen Verfahrens kann man Trägerteilchen, wie sie im folgenden beschrieben werden und Funktionalisierungsmittel, wie sie im folgenden beschrieben werden, einsetzen.

[0027] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens führt man eine Funktionalisierung durch, in dem eine Suspension der genannten Teilchen in Lösung mit dem genannten Funktionalisierungsmittel bei einer Temperatur von –150°C bis +150°C für eine Dauer von 1 min. bis 12 Std. behandelt und anschließend die gepfropften Teilchen nach einem Waschvorgang erhält. Das Lösungsmittel ist insbesondere ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen; besonders bevorzugte Bedingungen für Temperatur und Dauer sind solche zwischen 30 und 100°C und zwischen 1 und 3 Stunden. Insbesondere verwendet man 0,5 bis 20 mmol des Funktionalisierungsmittels pro Gramm Partikel.

[0028] Nach der Funktionalisierung kann man eventuell eine thermische Behandlung unter Inertgas (wie Argon oder Stickstoff) durchführen, bevorzugt in einem fluidisierten Bett mit den genannten Inertgasen, wobei die Behandlung darauf gerichtet ist, die anwesenden Alkoxygruppen auf der Oberfläche zu eliminieren, welche aus den Funktionalisierungsmittel stammen, das die Alkoxyreste R³ und/oder R⁴ trägt: Die thermische Behandlung oder Pyrolyse wird bevorzugter Weise bei ungefähr 200 bis 600°C für ungefähr 1 bis 10 Std. durchgeführt. Wenn man diesen Schritt nicht ausgeführt hat, können die Alkoxygruppen zur Bildung von Wasser bei der Reaktion mit Sauerstoff führen, wobei die Behandlung mit Sauerstoff vor der terminalen Fluorierung vorgesehen werden kann. Jede Spur von Wasser sollte eliminiert werden, weil Wasser zu einer Veränderung oder zur Vergiftung des Feststoffs führen kann.

[0029] Die Oxidationsbehandlung, die im folgenden beschrieben wird, kann bevorzugter Weise aus einer thermischen Behandlung der funktionalisierten Trägerpartikel im mit Sauerstoff fluidisierten Bett durchgeführt werden, zum Beispiel bei 200 bis 600°C für eine Dauer von 1 bis 10 Stunden. Diese Behandlung führt zur Steigerung der Aktivität der Oberfläche des Trägers und somit zur Performance des katalytischen Systems.,

[0030] Die Reste R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ sind zumindest teilweise mit F nach der letzten Stufe der Fluorierung ersetzt. Die Fluorierung kann durchgeführt werden, in dem man nach einer thermischen Behandlung unter Inertgas und/oder nach einer Oxidation die gewonnenen funktionalisierten Trägerteilchen mit gasförmiger Fluorwasserstoffsäure in Kontakt bringt, wobei das in Kontaktbringen für eine Dauer von 1 Min. bis zu 24 Std. bei einer Temperatur von 20 bis 800°C durchgeführt wird; die Fluorwasserstoffsäure kann bevorzugt durch (NH₄)₂SiF₆ ersetzt werden. Wenn man die funktionalisierten Trägerteilchen, die gegebenenfalls nach einer thermischen Behandlung unter Inertgas und/oder nach einer Oxidation erhalten wurden, mit pulverförmigen (NH₄)₂SiF₆ mischt; besteht die richtig durchgeführte Fluorierung mit (NH₄)₂SiF₆ insbesondere in dem leichten Fluidisieren einer gefällten Mischung der Trägerpartikel und des (NH₄)₂SiF₆ mit einem Inertgas, das entweder Argon oder Stickstoff ist, und Durchführung einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur von ca. 300 bis 500°C für eine Dauer von 1 bis 10 Stunden. Für die Fluorierung verwendet man generell insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%, Fluor im Verhältnis zu den genannten Trägerteilchen (ab 5 Gew.-% ist die Zersetzung des Trägers zu beobachten).

[0031] Die vorliegende Erfindung umfasst gleichermaßen ein katalytisches System zur Polymerisation von Olefinen, umfassend:

- (a) einen Metallocenkatalysator, welcher gegebenenfalls einer Präalkylierung unterzogen wurde;
- (b) einen Co-Katalysator; und
- (c) einen festen Aktivierungsträger für Metallocene, der im folgenden definiert ist oder hergestellt wird durch ein Verfahren, das im folgenden definiert wird,

wobei der Co-Katalysator (b) weggelassen werden kann, wenn der Metallocenkatalysator (a) vorher alkyliert wurde, und der Träger (c) kann mit dem Metallocenkatalysator (a) imprägniert sein, welcher gegebenenfalls entweder vor oder nach einer Präimprägnierung mit dem Träger einer Präalkylierungsreaktion unterworfen wurde.

[0032] Der Metallocenkatalysator (a) besteht generell aus einer Verwendung der Formel (V):



in der:

- M ein Übergangsmetall aus der Gruppe 4b des Periodensystems der Elemente darstellt;
- L einen Koordinationsliganden für ein Übergangsmetall darstellt, mindestens aber einen Liganden L aus der Gruppe der Cycloalkadienylreste;
- x der Valenz des Übergangsmetalls und der Liganden L entspricht, die Liganden L, gleich oder verschieden, entsprechen der Valenz des Übergangsmetalls M.

M ist insbesondere Ti, Zr oder Hf.

[0033] Als „Gruppe der Cycloalkadienylreste“ wird eine Cycloalkadienylgruppe selbst oder eine substituierte Cycloalkadienylgruppe verstanden. Bevorzugt ist die Cycloalkadienylgruppe eine Cyclopentadienylgruppe.

– Wenn die Verbindung der Formel ML_x mindestens 2 Cycloalkadienylreste aufweist, können mindestens zwei dieser Gruppen untereinander durch eine zweiwertige Gruppe verbunden sein. Jede der zweiwertigen Gruppen kann eine Alkylgruppe sein, wie eine Methylengruppe (-CH₂-), eine Ethylengruppe (-CH₂CH₂-) oder eine Propylengruppe (-CH₂CH₂CH₂-), die Alkylgruppe kann gleichermaßen substituiert sein, zum Beispiel mit mindestens einer Kohlenwasserstoffgruppe, wie einer Isopropylidengruppe; die zweiwertige Gruppe kann gleichermaßen auch eine Silangruppe (-SiH₂) sein, die gegebenenfalls mit einer Kohlenwasserstoffgruppe substituiert ist, wie beispielsweise eine Dialkylsilangruppe (Dimethylsilan), eine Diarylsilangruppe (Diphenylsilan) oder eine Alkylarylsilangruppe (Methylphenylsilan).

– Wenn eine der Cycloalkadienylgruppen substituiert ist, können die Substituenten ausgewählt sein aus der Gruppe der C₁ bis C₂₀-Alkylreste, der C₂- bis C₂₀-Alkenylreste, der Aryl- und Aralkylreste. Die Substituenten können ausgewählt sein aus zwei benachbarten Substituenten des gleichen Cyclopentadienylrings, die miteinander unter Bildung eines aromatischen oder nicht-aromatischen Rings, der mit den genannten Cycloalkadienylgruppen kondensiert ist, verbunden sein können. In dem Fall, wo dieser letztgenannte Ring ein Cyclopentadienylring ist, kann der resultierende kondensierte Zyklus ein Indenylring, Tetrahydroindenylring, Fluorenylring oder Octahydrofluorenylring sein.

[0034] Im Übrigen kann mindestens ein Ligand L ausgewählt sein aus:

– der Gruppe der Formeln:

$-O-$, $-S-$, $-NR^6-$ oder $-PR^6$

(wobei R^6 ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe darstellt, ausgesucht aus der Gruppe der Silyl-, Alkyl- oder Arylreste, wobei die beiden letzteren eventuell halogeniert sind), wobei eine der freien Valenzen an das Übergangsmetall M und die andere freie Valenz an eine zweiwertige Gruppe gebunden ist, die wiederum an einen Liganden L an einem Cycloalkadienylrest gebunden ist; und

– Gruppen der Formeln:

$-O-$, $-R^7-$, $-SR^7-$, $-NR^7_2$ oder $-PR^7_2$

(R^7 stellt die gleichen Reste wie vorher R^6 dar), in denen die freie Valenz an einen zweiwertigen Rest gebunden ist, der wiederum an einen Liganden L an einem Cycloalkadienylrest gebunden ist;

die zweiwertigen Gruppen sind diejenigen, die vorstehend in der Beschreibung der Verbindungen angeführt werden, die zwei Cycloalkadienylgruppen verbrücken.

[0035] Die Liganden L, die von den vorgenannten verschieden sind, können ausgewählt sein aus:

- der Gruppe der Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie lineare oder verzweigte Alkylgruppen (wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl); Cycloalkylgruppen (wie Cyclopentyl, Cyclohexyl); Arylgruppen (wie Phenyl); Alkarylgruppen (wie Toly); und Aralkylgruppen (wie Benzyl);
- der Gruppe der Alkoxyverbindungen, wie Methoxy, Ethoxy, Butoxy und Phenoxy;
- der Gruppe der Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Iod.

[0036] Die Metallocenkatalysatoren können zum Beispiel ausgewählt sein aus den folgenden Verbindungen:

- Bis(cyclopentadienyl)dichlorozirconium (CP_2ZrCl_2);
- Bis(indenyl)dichlorozirconium (Ind_2ZrCl_2);
- Bis(N-butylcyclopentadienyl)dichlorozirconium [$(nBuCp)_2ZrCl_2$];
- Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)dichlorozirconium [$Et(THInd)_2ZrCl_2$];
- Ethylen-bis(indenyl)dichlorozirconium [$Et(Ind)_2ZrCl_2$];
- Isopropyliden(cyclopentadienyl, fluorinyl)dichlorozirconium [$iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$];
- Isopropyliden-bis(tert.-butylcyclopentadienyl)dichlorozirconium [$iPr(TBuCp)_2ZrCl_2$];
- Dimethylsilyl(3-tert.-butylcyclopentadienyl, fluorinyl)dichlorozirconium;
- Dimethylsilyl-bis(indenyl)dichlorozirconium [$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$];
- Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium
- Bis(indenyl)dimethylzirconium (Ind_2ZrMe_2);
- Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)dimethylzirconium;
- Ethylen-bis(indenyl)dimethylzirconium;
- Isopropyliden(cyclopentadienyl, fluorinyl)dimethylzirconium;
- Dimethylsilyl(3-tert.-butylcyclopentadienyl, fluorinyl)dimethylzirconium
- Bis(cyclopentadienyl)diphenylzirconium;
- Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl-tert.-butyl-amino)dichlorozirconium, letztere Verbindung gemäß der Formel $(CH_3)_2Si((CH_3)_4C_5, (CH_3)_3CN)CrCl_2$;
- Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl-tert.-butyl-amino)dimethyltitan, diese Verbindung gemäß der Formel $(CH_3)_2Si((CH_3)_4C_5, (CH_3)_3CN)Ti(CH_3)_2$;
- Bis(cyclopentadienyl)dichlorotitan;
- Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)dichlorotitan;
- Ethylen-bis(indenyl)dichlorotitan;
- Isopropyliden(cyclopentadienyl, fluorinyl)dichlorotitan;
- Dimethylsilyl(3-tert.-butylcyclopentadienyl, fluorinyl)dichlorotitan;
- Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitan;
- Ethyl-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)dimethyltitan;
- Ethylen-bis(indenyl)dimethyltitan;
- Isopropyliden(cyclopentadienyl, fluorinyl)dimethyltitan;
- Dimethylsilyl(3-tert.-butylcyclopentadienyl, fluorinyl)dimethyltitan;
- Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl-tert.-butyl-amino)dichlorotitan, letztere Verbindung gemäß der Formel $(CH_3)_2Si((CH_3)_4C_5, (CH_3)_3CN)TiCl_2$.

[0037] Als Co-Katalysatoren (b) sind besonders die folgenden ausgewählt:

(b1) Alkylaluminiumverbindungen der Formel (Ia)



(Ia)

in der die Reste R^8 , gleich oder verschieden, eine substituiertere oder nicht substituiertere Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe, eine Arylgruppe, ein Halogen-, Wasserstoff- oder Sauerstoffatom darstellen, wobei mindestens einer der R^8 -Reste ein Alkylrest ist;

(b2) Aluminiumsesquihalogeniden;

(b3) Verbindungen der Formel (IIIa) bestehend aus den Verbindungen der Formel (III) wie vorstehend in Anspruch 8 genannt, wobei Y = Aluminium ist;

(b4) Verbindungen der Formel (IV) wie zuvor definiert.

[0038] Als Beispiele für Co-Katalysatoren (b) kann man Methylaluminoxan, Triisobutylaluminium und Triethylaluminium anführen.

[0039] Wie im folgenden erörtert, kann der Metallocenkatalysator auf den aktivierenden Träger präimprägniert werden. Diese Präimprägnation kann wie folgt durchgeführt werden:

[0040] Man gibt den Aktivierungsträger als Suspension in einem Lösungsmittel ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen und das Metallocen zusammen. Dieser Schritt wird bei einer Temperatur zwischen 0 und 140°C für eine Dauer von 1 bis 10 Stunden durchgeführt. Das Verhältnis des Metallocens liegt zwischen 0,01 und 20 Massen-% bezogen auf den Gehalt des Aktivierungsträgers. Am Ende des Schritts wird die Mischung dekantiert, um den Überstand abzutrennen. Der Träger wird nachfolgend mehrere Male bei einer Temperatur zwischen 20 und 140°C mit einer Menge an Lösungsmittel zwischen 50 und 300 ml pro Gramm Träger gewaschen.

[0041] Im übrigen kann das Metallocen (a), wie gleichermaßen schon beschrieben, einer Präalkylierung unterworfen werden; in diesem Fall – oder wenn man einen Präimprägnierung des Aktivierungsträgers mit dem Metallocen (a) plant – kann diese Präalkylierung entweder vor oder nach der Präimprägnierung stattfinden.

[0042] Die Präalkylierung kann mit einem Alkylierungsmittel durchgeführt werden, welches ein Alkyl-Lithium oder ein Alkyl-Magnesium ist dessen Alkylgruppe gerade oder verzweigt sein kann mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, gemäß den folgenden Konditionen: Das Metallocen oder der imprägnierte Feststoff werden in ein Schlenkrohr, enthaltend 10 bis 50 ml eines Lösungsmittels, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, pro Gramm des Trägers oder pro 10 mg Metallocen, gegeben. Die Temperatur des Gemisches wird auf eine Temperatur zwischen 100 und 0°C gebracht. Anschließend gibt man zwischen 1 und 5 mol Alkylierungsreagenz pro mol Metallocen hinzu. Nach der Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen. Die Reaktion dauert zwischen 1 und 10 Stunden.

[0043] In dem erfindungsgemäßen katalytischen System liegt das molare Verhältnis von Al des Co-Katalysators (b1) oder (b2) zum Übergangsmetall des Metallocens insbesondere zwischen 1 und 10.000, besonders bevorzugt zwischen 1 und 2.000; und das molare Verhältnis von Al des Co-Katalysators (b3) oder (b4) zum Übergangsmetall des Metallocens (a) liegt insbesondere zwischen 1 und 10.000, besonders bevorzugt zwischen 10 und 200. Im übrigen wird der Aktivierungsfeststoff insbesondere in einer Menge zwischen 0,01 bis 2000 mg, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 200 mg/ μ mol des Metallocenkatalysators, eingesetzt.

[0044] Die vorliegende Erfindung umfasst gleichermaßen ein Verfahren zur Homopolymerisation oder zur Co-Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines katalytischen Systems wie nachstehend beschrieben, entweder in Suspension oder in der Gasphase.

[0045] Die Olefine, die zur Polymerisation (Homo- und Co-Polymerisation) eingesetzt werden können, sind zum Beispiel Olefine mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und insbesondere α -Olefine dieser Gruppe. Als Olefine kann man Ethylen, Propylen 1-Buten, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Hexen, 3-Methylpenten, 3-Methyl-1-buten, 1-Decen, 1-Tetradecen oder deren Mischungen anführen. Insbesondere ist das Olefin Ethylen.

[0046] In diesem Fall – oder wenn das Polymerisationsverfahren in einer Suspension durchgeführt wird – kann man nach folgender Art verfahren:

[0047] Man gibt eine Suspension des katalytischen Systems in einem inerten Milieu eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs in einen Reaktor; die Konzentration an Metallocen (a) ist zwischen 0,5 μ mol/l und 10 μ mol/l, die des Co-Katalysators (b) ist zwischen 0,01 und 5 mmol/l und die Menge an Aktivierungsfeststoff ist zwischen 0,5 und 1000 mg/l; danach gibt man das oder die Olefine unter einem Druck von 1 bis 250 bar hinzu; wobei die (Co-)Polymerisation bei einer Temperatur zwischen -20°C und 250°C für eine Dauer zwischen 5 min. und 10 Std. durchgeführt wird.

[0048] Als aliphatischer Kohlenwasserstoff kann n-Hexan, n-Hexan, Isohexan, Isopentan oder Isobutan eingesetzt werden.

[0049] Die bevorzugten Bedingungen sind wie folgt:

– Druck zwischen 0,5 und 60 bar;

– Temperatur zwischen 10°C und einer Temperatur, die ein wenig unter der Schmelztemperatur des Polymeren (5°C unter der Schmelztemperatur) liegt.

[0050] Wenn die Polymerisation in der Gasphase durchgeführt wird, verfährt man wie folgt:

Man leitet das oder die Olefine unter einem Druck zwischen 1 bis 60 bar, bei einer Temperatur zwischen 10°C

und 110°C, in einen Reaktor, umfassend ein gerührtes Bett und/oder ein fluidisiertes Bett des katalytischen Systems. In diesem Fall wird der Metallocenkatalysator mit dem Aktivierungsträger imprägniert und der Co-Katalysator wird in den Reaktor mittels Injektion oder durch Imprägnierung eines Feststoffes gegeben, der in den Reaktor eingebracht wird.

[0051] Die vorgenannten Polymerisationsverfahren können zusammen mit einem Kettentransfermittel durchgeführt werden, so dass die Fluiditätseigenschaften des zu produzierenden Polymeren kontrolliert werden können. Als Kettentransfermittel kann man Wasserstoff einsetzen, das in einer Menge verwendet wird, die bis zu 90% beträgt und bevorzugt zwischen 0,01 und 60% der dem Reaktor gemeinsam zugeführten Molen an Olefinen und Wasserstoff liegt.

[0052] Wenn man eine exzellente morphologische Kontrolle der Polymerpartikel wünscht, wird die Durchführung einer Präpolymerisation in Suspension oder bevorzugt in der Gasphase über dem erfindungsgemäßen katalytischen System empfohlen; anschließend werden die so erhaltenden Präpolymerpartikel in einen Co-Polymerisationsverfahren in Suspension oder in der Gasphase verwendet. Die Präpolymerisation wird bis zu einem Grad durchgeführt, der an das Polymerisationsverfahren angepasst ist, dem das Präpolymere im weiteren unterworfen wird.

[0053] Die folgenden Beispiele stellen die vorliegende Erfindung dar, ohne sie zu begrenzen. In diesen Beispielen werden folgende Abkürzungen für die (Co-)Polymere verwendet:

\overline{M}_w = Gewichtsmittleres Molekulargewicht

\overline{M}_n = Zahlenmittleres Molekulargewicht, die Gewichte wurden mit SEC bestimmt

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ = Polymolekularitätsindex

%mm = Anteil an meso Diaden, mittels RMN bestimmt.

[0054] Die hergestellten aktivierenden Feststoffe des Metallocenkatalysators sind im folgenden gemäß den Stufen der Herstellung aufgelistet: SiO_2 /Funktionalisierungsmittel/ O_2 (Oxygenierung)/F (Fluorierung).

[0055] Die Aktivitäten und Produktivitäten werden als 0 angesehen, wenn sie weniger als 10^2 g/mol·Std. oder g/mol sind.

[0056] Alle eingesetzten Behälter und Reaktoren wurden mit Argon gespült und, ohne Präzision, die Synthesen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt.

[0057] Bei den (Co-)Polymerisationen sind die Konzentrationen – sofern nicht anders angegeben – im Verhältnis zur Menge des eingesetzten Lösungsmittels angegeben, das zur (Co-)Polymerisation verwendet wird.

Silanolfunktionalisierungsmittel des verwendeten Siliziumdioxid:

[0058] Di(sec.-butoxy)aluminoxytriethoxysilan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-O-Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$

MgBu_2 = n-Butyl-sek.-butylmagnesium

TEA = Triethylaluminium

Eingesetzte Metallocenkatalysatoren:

[0059] Cp_2ZrCl_2 , $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$: wie zuvor definiert.

Verwendete Co-Katalysatoren:

[0060] MAO = Methylaluminoxan

TiBA = Triisobutylaluminium

TEA = Triethylaluminium

[0061] In den Angaben für die Aktivität (es wird die maximale Aktivität angegeben, wenn nichts anderes genannt ist) in g Co-Polymer/g_{Kata}·h und in der Angabe der Produktivität in g Co-Polymer/g_{Kata} entspricht der Ausdruck g_{Kata} der Feststoffmasse des Aktivators plus der Masse des Metallocens.

I – Polymerisation von Ethylen

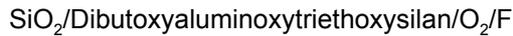
Druck: 4 bar

Temperatur: 80°C

Lösungsmittel: 300 cm³ Heptan

Beispiel 1:

(a) Herstellung des Aktivierungsfeststoffs



[0062] Siliziumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g, vertrieben unter dem Handelsnamen „GRACE 332“ von der Firma Grace, wird gemäß dem folgenden Temperaturprogramm unter Vakuum behandelt:

- von 20 bis 100°C für 30 Minuten;
- von 100°C bis 130°C für 30 Minuten;
- von 130°C bis 450°C für 1 Stunde 30 Minuten;
- über 2 Stunden bei 450°C halten.

[0063] Diese Behandlung führt zu einem Siliziumdioxid, das ein mmol OH pro Gramm enthält. Ein Gramm des thermisch behandelten Siliziumdioxid wird in 20 cm³ Heptan suspendiert. Diese Suspension wird mit 846 mg Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan (352,5 g/mol) bei 50°C eine Stunde lang behandelt. Am Ende der Reaktion gibt man 100 cm³ Heptan hinzu. Nach 10 Minuten Rühren wird die Suspension dekantiert, um den Überstand abzugießen. Der Waschvorgang wird dreimal wiederholt. Nach dem letzten Waschvorgang wird die Stammlösung eine Stunde lang bei 100°C in Vakuum getrocknet. Diese Stammlösung oder der Rückstand wird anschließend in einem mit Argon fluidisierten Bett gemäß folgendem Temperaturprogramm behandelt:

- von 20 bis 130°C für 1 Stunde;
- von 130°C bis 450°C für 1 Stunde;
- für 1 Stunden bei 450°C gehalten;
- von 450 bis 20°C in 2 Stunden.

[0064] Diese Stufe wird gefolgt von einer identischen thermischen Behandlung des Rückstands jedoch wird die Stammlösung oder der Rückstand mit Sauerstoff fluidisiert.

[0065] Man gibt nachfolgend 62 mg (NH₄)₂SiF₆ (178 g/mol). Diese Mischung wird der folgenden Temperaturbehandlung unterworfen, wobei sie leicht mit einem Argonstrom fluidisiert wird:

- von 20 bis 130°C für 1 Stunde;
- von 130°C bis 450°C für 1 Stunde;
- für 1 Stunden bei 450°C halten;
- von 450 bis 20°C in 2 Stunden.

Man erhält schließlich den Feststoff ①.

(b) Polymerisation von Ethylen

[0066] In einen 1 Liter Kolben gibt man 300 cm³ Heptan, 0,1 cm³ einer MAO-Lösung (1,53 mol/l von Aluminium in Toluol), und 17 mg der festen Verbindung ① sowie 0,9 μmol Cp₂ZrCl₂. Diese Suspension wird in einen 500 cm³ Reaktor eingeführt. Die Temperatur der Polymerisation ist 80°C und der Druck des Ethylens wird auf 4 bar während 60 Minuten konstant gehalten. Man erhält 6,6 g eines Polyethylens mit:

- $\overline{M_w} = 227\ 000$
- $\overline{M_n} = 43\ 330$
- $\overline{M_w}/\overline{M_n} = 5,2$

Beispiel 2:

(a) Herstellung des Aktivierungsfeststoffes SiO₂/MgBu₂/F

[0067] Das in diesem Beispiel verwendete Siliziumdioxid ist identisch zu dem in Beispiel 1 und wurde der gleichen thermischen Behandlung unterworfen. 4,6 g dieses Siliziumdioxids werden mit 20 cm³ Heptan in Suspension gebracht. Diese Suspension wird mit 13,5 cm³ einer Lösung von MgBu₂ in Hexan (1 mol/l) bei 50°C für 1 Stunde behandelt. Nach Beendigung der Reaktion werden 100 cm³ Heptan hinzugegeben. Nach 10 Minuten Rühren wird die Suspension dekantiert um den Überstand abzugießen. Der Waschvorgang wird dreimal wiederholt. Nach dem letzten Waschvorgang wird der Rückstand für 1 Stunde bei 100°C im Hochvakuum getrocknet.

[0068] Anschließend gibt man 283 mg (NH₄)₂SiF₆ hinzu. Dieses Gemisch wird leicht mit einem Argonstrom fluidisiert und einer thermischen Behandlung wie unter Punkt (a) von Beispiel 1 unterworfen.

Man erhält den Feststoff ②.

(b) Polymerisation von Ethylen

[0069] Man führt diese Polymerisation wie in Beispiel 1 (b) durch, außer das man 16 mg der festen Verbindung ② hinzugibt.

[0070] Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3:

(a) Herstellung des Aktivierungsfeststoffes SiO₂/TEAF

[0071] Das in diesem Beispiel verwendete Siliziumdioxid ist identisch zu dem des Beispiels 1 und wurde der gleichen thermischen Behandlung unterworfen. 1 g dieses Siliziumdioxids wird mit 20 cm³ Heptan suspendiert. Diese Suspension wird mit 0,8 cm³ TEA (1,5 mol/l in Heptan) bei 50°C für 1 Stunde behandelt. Bei Ende der Reaktion gibt man 100 cm³ Heptan hinzu. Nach 10 Minuten Rühren wird die Suspension dekantiert, um den Überstand abzugießen. Dieser Waschvorgang wird dreimal wiederholt. Nach dem letzten Waschvorgang wird der Rückstand für 1 Stunde bei 100°C im Hochvakuum getrocknet.

[0072] Anschließend gibt man 62 mg (NH₄)₂SiF₆ (178 g/mol) hinzu. Dieses Gemisch wird mit einem Stickstoffstrom leicht fluidisiert und einer thermischen Behandlung wie unter Punkt (a) des Beispiels 1 behandelt.

Man erhält den Feststoff ③.

(b) Polymerisation von Ethylen

[0073] Man führt diese Polymerisation wie unter Beispiel 1 (b) durch, außer das man 14 mg der festen Verbindung ③ zugibt.

[0074] Die Ergebnisse sind gleichermaßen in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

Polymerisation von Ethylen in Abwesenheit des Aktivierungsfeststoffs des Metallocenkatalysators

[0075] Diese Polymerisation wird wie in Beispiel 1 (b) durchgeführt, außer das man keine feste Verbindung verwendet. Das erhaltene Polyethylen weist die folgenden Eigenschaften auf:

– \overline{M}_w = 214 600

– \overline{M}_n = 30 940

– M_w/M_n = 6,9

[0076] Die Ergebnisse werden gleichermaßen in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1
Polymerisation von Ethylen

Metallocenkatalysator: Cp_2ZrCl_2 in einer Konzentration von 3 $\mu\text{mol/l}$

Co-Katalysator = MAO in einer Konzentration von 0,5 mmol/l

Beispiel	Aktivierungsfeststoff des Katalysators (mg)	Aktivität (gPE/molZr·h)	Produktivität (gPE/molZr)	Aktivität (gPE/g _{Kata} ·h)	Produktivität (gPE/g _{Kata})	Aktivierung*
1	Feststoff ① (17)	$7,31 \times 10^6$	$4,30 \times 10^6$	433,5	255	5,0
2	Feststoff ② (16)	$2,19 \times 10^6$	$1,36 \times 10^6$	147	91	1,5
3	Feststoff ③ (14)	$2,04 \times 10^6$	$1,61 \times 10^6$	137	108	1,4
4 (Ver- gleich)	--	$1,46 \times 10^6$	$0,89 \times 10^6$	--	--	--

* Aktivierung = Verhältnis zwischen der Aktivität mit Feststoff und der Aktivität ohne Feststoff (zur Berechnung der Aktivitäten wurde die ins Verhältnis gesetzte Menge an Zirconium genommen)

Beispiel 5:

[0077] Man führt eine Polymerisation von Ethylen unter den Bedingungen des Beispiels 1 (b) durch, außer das man das MAO mit 0,4 cm³ TiBA (1,4 mol/l in Heptan somit 2 mmol/l) ersetzt und der Feststoff ① in einer Menge von 15 mg bis 17 mg verwendet wird.

[0078] Die Ergebnisse sind wie folgt:

- Aktivität (gPE/molZr·h) : $0,90 \times 10^6$
- Produktivität (gPE/molZr) : $0,90 \times 10^6$

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel):

[0079] Man führt eine Polymerisation von Ethylen wie in Beispiel 5 durch, außer das man keine feste Aktivierungsverbindung des Katalysators verwendet. Die Aktivität und die Produktivität sind 0.

Beispiel 7:

[0080] Man verfährt wie im Beispiel 5, außer das man das TiBA mit 1,0 cm³ TEA (1,5 mol/l in Heptan somit 5 mmol/l) ersetzt.

[0081] Die Ergebnisse sind wie folgt:

- Aktivität (gPE/molZr·h) : $0,49 \times 10^6$
- Produktivität (gPE/molZr) : $0,36 \times 10^6$

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel):

[0082] Man führt eine Polymerisation von Ethylen wie in Beispiel 7 durch, außer das man keine feste Aktivierungsverbindung des Katalysators verwendet. Die Ergebnisse sind wie folgt:

- Aktivität (gPE/molZr·h) : 1100
- Produktivität (gPE/molZr) : 880

Beispiel 9:

[0083] Man führt eine Homopolymerisation von Ethylen wie in Beispiel 5 durch, außer das man die 0,9 μmol Cp_2ZrCl_2 mit 0,9 $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ ersetzt.

[0084] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 10:

[0085] Man führt eine Homopolymerisation von Ethylen wie in Beispiel 9 durch, außer das man 0,1 mmol/l TiBA als Co-Katalysator verwendet.

[0086] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel):

[0087] Man führt eine Homopolymerisation von Ethylen wie in Beispiel 9 durch, außer das man keine feste Aktivatorverbindung des Katalysators verwendet.

[0088] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2
Polymerisation von Ethylen

Metallocenkatalysator: $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ in einer Konzentration von 3 $\mu\text{mol/l}$

Aktivierungsfeststoff des Katalysators (außer in Beispiel 11) = Feststoff ① in einer Menge von 10 mg

Beispiel	Co-Katalysator (mmol/l)	Aktivität (gPE/molZr·h)	Produktivität (gPE/molZr)
9	TiBA (2)	$1,06 \times 10^6$	$6,67 \times 10^5$
10	TiBA (0,1)	$6,72 \times 10^6$	$4,08 \times 10^5$
11 (Vergleich)	TiBA (2)	$1,89 \times 10^6$	$1,57 \times 10^5$

Beispiel 12

[0089] Man führt eine Homopolymerisation von Ethylen wie in Beispiel 5 durch, außer dass man die 0,9 μmol Cp_2ZrCl_2 mit 0,9 μmol $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ ersetzt.

[0090] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiele 13 und 14

[0091] Man führt eine Homopolymerisation von Ethylen wie in Beispiel 12 durch, außer dass man 0,5 bzw. 0,1 mmol/l TiBA als Co-Katalysator verwendet.

[0092] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

[0093] Man führt eine Homopolymerisation von Ethylen wie in Beispiel 12 durch, außer dass man keinen Aktivierungsfeststoff des Katalysators verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3
Polymerisation von Ethylen

Metallocenkatalysator: $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ in einer Konzentration von $3 \mu\text{mol/l}$

Aktivierungsfeststoff des Katalysators (außer in Beispiel 15) = Feststoff ① in einer Menge von 7,5 mg

Beispiel	Co-Katalysator (mmol/l)	Aktivität (gPE/molZr·h)	Produktivität (gPE/molZr)
12	TiBA (2)	$2,37 \times 10^6$	$1,38 \times 10^6$
13	TiBA (0,5)	$2,46 \times 10^6$	$1,40 \times 10^6$
14	TiBA (0,1)	$1,32 \times 10^7$	$7,37 \times 10^6$
15 (Vergleich)	TiBA (2)	0	0

Beispiel 16

[0094] Man führt eine Homopolymerisation von Ethylen wie in Beispiel 5 durch, außer dass man die $0,9 \mu\text{mol}$ Cp_2ZrCl_2 mit $0,9 \mu\text{mol}$ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ersetzt und den Co-Katalysator TiBA in einer Konzentration von 5 mmol/l verwendet. Die Ergebnisse sind wie folgt:

Aktivität (gPE/molZr·h): $2,02 \times 10^6$

Produktivität (gPE/molZr): $1,88 \times 10^6$

Beispiel 17 (Vergleichsbeispiel):

[0095] Man führt eine Homopolymerisation von Ethylen wie in Beispiel 16 durch, außer dass man keinen Aktivierungsfeststoff des Katalysators verwendet. Die Aktivität und die Produktivität sind Null.

Beispiel 18

(a) Herstellung des Aktivierungsfeststoff

[0096] Man verfährt wie in Beispiel 1(a).

(b) Präimprägnierung des Feststoffs mit Cp_2ZrCl_2

[0097] 417 mg des Feststoffs ① werden zusammen mit 70 mg Cp_2ZrCl_2 in 50 cm^3 Toluol bei 70°C für 15 Stunden suspendiert. Nach Ende der Reaktion wird dekantiert, um den Überstand zu eliminieren. Man wäscht noch 4 Mal bei 70°C für 15 Minuten. Jeder Waschvorgang wird durch eine Dekantierung und anschließender Eliminierung des Überstands unterbrochen. Schließlich wird bei 40°C für 40 Minuten getrocknet. Man erhält den Feststoff ①

(c) Polymerisation von Ethylen

[0098] In einem 1 Liter-Kolben gibt man 300 cm^3 Heptan, $0,10 \text{ cm}^3$ MAO ($1,53 \text{ mol/l}$ Aluminium in Toluol und 10 m des präimprägnierten Feststoffs ①). Diese Suspension wird in einen 500 cm^3 -Reaktor überführt. Die Temperatur der Polymerisation ist 80°C und der Ethylen-Druck ist 4 bar . Nach 60 Minuten erhält man $2,2 \text{ g}$ Polyethylen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

[0099] Man verfährt wie in Beispiel 18, außer dass man den Aktivierungsfeststoff ? bzw. ? verwendet, um die Feststoffe ② bzw. ③ zu erhalten. In Beispiel 19 verwendet man 1,19 g des Aktivierungsfeststoffs ② und 55 mg Cp_2ZrCl_2 . In Beispiel 20 verwendet man 877 mg des Aktivierungsfeststoffs ③ und 80 mg Cp_2ZrCl_2 . Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4
Polymerisation von Ethylen

Metallocenkatalysator: Cp_2ZrCl_2

Co-Katalysator = MAO in einer Konzentration von 0,5 mmol/l

Beispiel	% des auf den Feststoff imprägnierten Zr des Katalysators	Masse des Katalysators oder des imprägnierten Aktivierungsfeststoffs (mg)	Aktivität (gPE/molZr·h)	Aktivität (gPE/g _{Kata} ·h)
18	0,93	Feststoff ① (10)	$4,71 \times 10^6$	480
19	1,05	Feststoff ② (10)	$6,08 \times 10^6$	700
20	0,45	Feststoff ③ (9)	$1,43 \times 10^7$	220

Beispiel 21

(a) Herstellung des Aktivierungsfeststoffs

[0100] Man verfährt mit dem Feststoff ② wie in Beispiel 2(a).

(b) Präalkylierung des Metallocens

[0101] 80 mg Cp_2ZrCl_2 werden in 20 cm³ Toluol gelöst. Die Temperatur der Lösung wird anschließend auf -80°C gebracht. Man gibt nachfolgend 0,35 cm³ Methylithium (1,6 mol/l in Ether) schrittweise hinzu. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach dem Dekantieren verwirft man den Überstand.

(c) Präimprägnierung

[0102] Der Feststoff ② der Stufe (a) und der Überstand der Stufe (b) werden in 30 cm³ Heptan gemischt. Anschließend wird die Präimprägnierung wie im Beispiel 18(b) durchgeführt.

(d) Polymerisation von Ethylen

[0103] Man führt die Polymerisation von Ethylen wie in Beispiel 18(c) durch. Die Ergebnisse sind wie folgt:

- % des auf den Feststoff imprägnierten Zr: 1,60
- Co-Katalysator: MAO in einer Konzentration von 0,5 mmol/l
- Aktivität (gPE/molZr·h): $2,85 \times 10^6$
- Aktivität (gPE/g_{Kata}·h): 500

Beispiel 22

(a) Herstellung des Aktivierungsfeststoffs

[0104] Man verfährt mit dem Feststoff ② wie in Beispiel 2(a).

(b) Präimprägnierung des Metallocens

[0105] Man verfährt wie in Beispiel 18(b).

(c) Präalkylierung des Metallocens

[0106] Der präimprägnierte Feststoff wird in 20 cm³ Toluol suspendiert. Die Temperatur der Suspension wird auf -80°C gebracht. Anschließend gibt man 0,14 cm³ Methylithium (1,6 mol/l in Ether) zu. Nach Beendigung der Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach dem Dekantieren verwirft man den Überstand. Der Feststoff wird bei 40°C für 30 Minuten getrocknet.

(d) Polymerisation

[0107] Man führt die Polymerisation von Ethylen wie in Beispiel 18(c) durch. Die Ergebnisse sind wie folgt:

- % des auf den Feststoff imprägnierten Zr: 0,60
- Co-Katalysator: MAO in einer Konzentration von 0,5 mmol/l
- Aktivität (gPE/molZr·h): $3,64 \times 10^6$
- Aktivität (gPE/g_{Kata}·h): 240

Beispiel 23:

[0108] Man verfährt wie in Beispiel 1, außer dass man den Co-Katalysator TiBA anstelle des Cokatalysts MAO verwendet, jedoch ebenfalls in einer Konzentration von 0,5 mmol/l. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Beispiele 24 bis 29 (Vergleichsbeispiele)

[0109] Man wiederholt Beispiel 23, außer dass man als Aktivierungsfeststoff entweder ein calciniertes Siliziumdioxid gemäß der Technik des Beispiels 1(a) oder ein Siliziumdioxid, das sich von dem der vorliegenden Erfindung wie folgt unterscheidet: mit Fluorierung des SiO₂ oder des SiO₂/Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan mit (NH₄)₂SiF₆ in den jeweiligen Beispielen 25 und 27; man hört im jeweiligen Stadium SiO₂/Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan bzw. SiO₂/Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan/O₂ in den Fällen der Beispiele 26 und 28 auf; mit Chlorierung des SiO₂/Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan/O₂ mit NH₄Cl im Fall des Beispiels 29. Die Durchführungsmethoden der Beispiele 25, 27 und 29 können wie folgt zusammengefasst werden:

Beispiel 25

[0110] Man verwendet das Siliziumdioxid des Beispiels 1, das der ersten thermischen Behandlung unterworfen wurde (Siliziumdioxid mit einem Gehalt von 1 mmol OH/g). Zu 2 g dieses Siliziumdioxids gibt man 140 mg (NH₄)₂SiF₆ und unterwirft die Mischung, die mit einem Argonstrom leicht fluidisiert wird, einer thermischen Behandlung wie am Ende des Beispiels 1(a) beschrieben.

Beispiel 27

[0111] Man verfährt wie in Beispiel 1(a), außer dass man 62 mg (NH₄)₂SiF₆ zu dem mit Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan funktionalisierten Rückstand gibt, diesen 1 Stunde lang bei 100°C im Vakuum trocknet, und die Mischung, die mit einem Argonstrom leicht fluidisiert wird, einer thermischen Behandlung wie unter Beispiel 1(a) beschrieben unterwirft. Die thermische Behandlung mit Sauerstoff, wie sie in Beispiel 1(a) beschrieben ist, wird hier nicht durchgeführt.

Beispiel 29

[0112] Man verfährt wie in Beispiel 1(a), außer dass man das (NH₄)₂SiF₆ mit NH₄Cl ersetzt. Die Ergebnisse sind gleichermaßen in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5
Polymerisation von Ethylen

Metallocenkatalysator: Cp_2ZrCl_2 in einer Konzentration von $3 \mu\text{mol/l}$

Co-Katalysator: TiBA in einer Konzentration von $0,5 \text{ mmol/l}$

Menge des Aktivierungsfeststoffs

Beispiel	Aktivierungsfeststoff	Produktivität (gPE/molZr)
23	$\text{SiO}_2/\text{Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan}/\text{O}_2/\text{F}$	$6,20 \times 10^5$
24	SiO_2	0
25 (Vergleich)	SiO_2/F	0
26 (Vergleich)	$\text{SiO}_2/\text{Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan}$	0
27 (Vergleich)	$\text{SiO}_2/\text{Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan}/\text{F}$	$9,76 \times 10^4$
28 (Vergleich)	$\text{SiO}_2/\text{Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan}/\text{O}_2$	0
29 (Vergleich)	$\text{SiO}_2/\text{Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan}/\text{O}_2/\text{Cl}$	0

II – Polymerisation von Propylen

Druck : 4 bar
Temperatur : 40°C
Lösungsmittel : Heptan

Beispiel 30

(a) Herstellung des Feststoffs ①

[0113] Man verfährt wie in Beispiel 1(a).

(b) Polymerisation von Propylen

[0114] In einen 1 Liter-Kolben gibt man 500 cm^3 Heptan, $0,16 \text{ cm}^3$ MAO ($1,53 \text{ mol/l}$ Aluminium in Toluol), 17 mg der unter (a) gewonnenen Feststoffverbindung und $1,5 \mu\text{mol}$ $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ($5,56 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ in Toluol). Diese Suspension wird in einen 1 l-Reaktor überführt. Die Temperatur der Polymerisation ist 40°C und der Propylen-Druck ist 4 bar. In 75 Minuten erhält man 24 g Polypropylen mit einem Schmelzpunkt von $137,6^\circ\text{C}$ und $89,6\%$ mm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Beispiel 31 (Vergleichsbeispiel)

[0115] Man verfährt wie in Beispiel 30, außer dass man keinen Aktivierungsfeststoff des Katalysators verwendet. Die Ergebnisse sind gleichermaßen in Tabelle 6 wiedergegeben.

Beispiel 32

[0116] Man verfährt wie in Beispiel 30, außer dass man die $1,5 \mu\text{mol}$ $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ durch $1,5 \mu\text{mol}$ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ersetzt. Die Ergebnisse sind gleichermaßen in Tabelle 6 dargestellt.

Beispiel 33 (Vergleichsbeispiel)

[0117] Man verfährt wie in Beispiel 32, außer dass man keinen Aktivierungsfeststoff des Katalysators verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Metallocenkatalysator verwendet in einer Konzentration von 3 $\mu\text{mol/l}$

Co-Katalysator: MAO in einer Konzentration von 0,5 mmol/l

Beispiel	Metallocen- katalysator	Aktivierungsfeststoff des Katalysators (mg)	Aktivität (gPP/molZr·h)	Produktivität (gPP/molZr)	Aktivität (gPP/g _{Kata} ·h)	Produktivität (gPP/g _{Kata})
30	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	Feststoff ① (16)	1,67 x 10 ⁷	1,17 x 10 ⁷	1582	1108
31 (Vergleich)	"	--	1,04 x 10 ⁷	0,81 x 10 ⁷	--	--
32 (Vergleich)	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	Feststoff ① (16)	0,89 x 10 ⁷	0,37 x 10 ⁷	974	405
33 (Vergleich)	"	--	0,44 x 10 ⁷	0,34 x 10 ⁷	--	--

Beispiel	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Schmelzpunkt (°C)	% mm
30	37890	16970	2,23	137,6	89,6
31 (Vergleich)	38150	19270	1,98	135,8	89,8
32	62830	27930	2,25	145,0	92,8
33 (Vergleich)	61740	26670	2,31	144,3	90,9

III – Co-Polymerisation von Ethylen - Hexen

Beispiel 34

[0118] In einen 1-Liter-Kolben werden nacheinander 300 cm³ Heptan, 5 cm³ 1-Hexen, 0,15 cm³ TiBa (1 mol/l in Heptan), 18 mg des Feststoffs ① und 1×10^{-7} mol Et(Ind)₂ZrCl₂. Diese Suspension wird in einen 500 cm³ Reaktor überführt in einer inerten Atmosphäre. Nach Beendigung der Überführung wird Ethylen schrittweise mit ansteigender Temperatur auf 80°C bis zu einem Druck von 4 bar eingeleitet. Nach 30 Minuten Polymerisation erhält man 17,1 g des Co-Polymeren mit 6,9 Massen% Hexen (Infrarot-Analyse) und einem Schmelzpunkt von 113°C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angeführt.

Beispiel 35 (Vergleichsbeispiel)

[0119] Man verfährt wie in Beispiel 34, außer dass man keinen Aktivierungsfeststoff verwendet und dass der Metallocenkatalysator in einer Konzentration von 3 $\mu\text{mol/l}$ und das TiBa in einer Konzentration von 1 mmol/l verwendet wird. Man erhält kein Polymer (siehe Tabelle 7).

Beispiel 36

[0120] In einen 1-Liter-Kolben gibt man nacheinander 300 cm³ Heptan, 5 cm³ 1-Hexen und 0,13 25 cm³ TiBA (1 mol/l in Heptan). In einen 50 cm³ Kolben werden 22 mg Feststoff ①, 0,2 cm³ TiBA gegeben und, nach 5 Minuten Rühren, gibt man $1,5 \times 10^{-7}$ mol Et(Ind)₂ZrCl₂ gelöst in Toluol hinzu. Der Inhalt des 50 cm³ Kolbens wird in den 500 cm³ Kolben gegeben. Das Ganze wird anschließend in einen Polymerisationsreaktor überführt. Die Polymerisation wird bei 80°C 30 unter einem Ethylen-Druck von 4 bar durchgeführt. Nach 30 Minuten Polymerisation erhält man 20,2 g des Polymeren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Beispiel 37 (Vergleichsbeispiel)

[0121] Man verfährt wie in Beispiel 35, außer dass der Metallocenkatalysator in einer Konzentration von 0,5 $\mu\text{mol/l}$ verwendet wird und dass das TiBa ersetzt ist durch MAO, eingesetzt in einer Konzentration von 0,5 mmol/l im Verhältnis zum Aluminium. Man erhält 14,6 g des Co-Polymeren nach 30 minütiger Polymerisation. Die Ergebnisse sind gleichermaßen in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7
Co-Polymerisation von Ethylen und 1-Hexen

Druck = 4 bar Ethylen

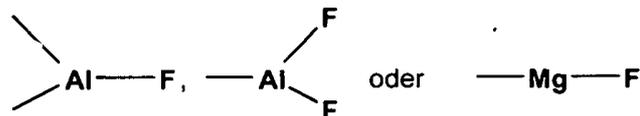
Temperatur = 80 °C

Lösungsmittel = 300 cm^3 Heptan

Beispiel	$\mu\text{mol/l}$ des Katalysators $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	Aktivierungsfeststoff des Katalysators (mg)	Co-Katalysator (mmol/l)	Produktivität in 30 min. (gCOPO/molZr)
34	0,5	Feststoff ① (18)	TiBA (0,5)	$1,71 \times 10^8$
35 (Vergleich)	3	--	TiBA (1)	0
36	0,5	Feststoff ① (22)	TiBA (0,5)	$1,34 \times 10^8$
37 (Vergleich)	0,5	--	MAO (0,5)	$9,73 \times 10^7$

Patentansprüche

1. Fester Träger zur Aktivierung von Metallocenen als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation, **dadurch gekennzeichnet**, dass er aus einem Gemenge von Teilchen eines Trägers einer festen, katalytischen Verbindung besteht, gebildet aus mindestens einem porösen anorganischen Oxid; die genannten Teilchen sind so oberflächenmodifiziert, dass sie aluminium- oder magnesiumhaltige Lewis-saure Reste der Formeln:



aufweisen, wobei die $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Al} \text{---} \\ \diagdown \end{array}$ Gruppen aus einem Funktionalisierungsmittel

stammen,

das mit OH-Gruppen reagiert hat, die aus den Teilchen des Basisträgermaterials stammen, und wobei der Funktionalisierungsreaktion eine Fluorierungsreaktion folgt.

2. Träger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Oxide ausgewählt sind aus Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen.

3. Träger nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen Poren mit einem Durchmesser von 7,5 bis 30 nm aufweisen.

4. Träger nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen eine Porosität von 1 bis 4 cm^3/g aufweisen.

5. Träger nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen eine spezifische Oberfläche von 100 bis 600 m^2/g aufweisen.

6. Träger nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen einen mittleren

Durchmesser von 1 bis 100 µm aufweisen.

7. Träger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen auf ihrer Oberfläche 0,25 bis 10, insbesondere 0,5 bis 4, der zuvor genannten aluminium- und/oder magnesiumhaltigen Lewis-sauren Reste pro nm² aufweisen, die mindestens teilweise fluoriert sind.

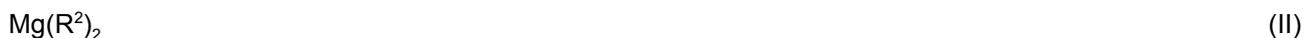
8. Träger nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die aluminium- und/oder magnesiumhaltigen Lewis-sauren Reste, die mindestens teilweise fluoriert sind, aus der Reaktion der OH-Gruppen der Teilchen des Basisträgermaterials mit mindestens einem Funktionalisierungsmittel stammen, letzteres ausgewählt aus:

– Verbindungen der Formel (I):



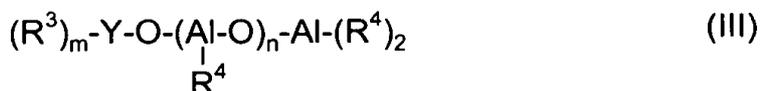
in denen die Reste R¹, gleich oder verschieden, jeweils einen C₁- bis C₂₀-Alkylrest darstellen;

– Verbindungen der Formel (II):



in denen die Reste R², gleich oder verschieden, jeweils einen C¹- bis C₂₀-Alkylrest darstellen;

– Verbindungen der Formel (III):



in der

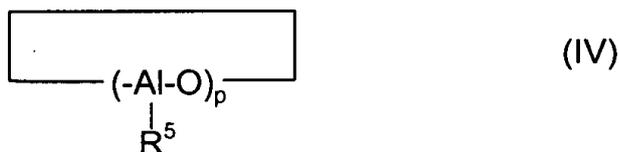
– die Reste R³, gleich oder verschieden, jeweils einen C₁- bis C₁₂-Alkylrest oder einen C₁- bis C₁₂-Alkoxyrest darstellen;

– die Reste R⁴, gleich oder verschieden, jeweils einen C₁- bis C₁₂-Alkylrest oder einen C₁- bis C₁₂-Alkoxyrest darstellen;

– Y Al oder Si darstellt und m einen Wert von 2 hat, wenn Y Aluminium ist und einen Wert von 3 hat, wenn Y = Si ist; und

– n entweder 0 oder eine ganze Zahl zwischen 1 und 40 darstellt; vorzugsweise hat n den Wert 0 oder ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 20;

– Verbindungen der Formel (IV):



in der:

– die Reste R⁵ jeweils einen C₁- bis C₈-Alkylrest darstellen; und

– p eine ganze Zahl zwischen 3 und 20 ist, und diese Funktionalisierungsreaktion von einer Fluorierungsreaktion gefolgt wird.

9. Träger nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (I) Triethylaluminium ist.

10. Träger nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (II) n-Butyl- sek.-butylmagnesium ist.

11. Träger nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (III) Dibutoxyaluminoxytriethoxysilan (C₂H₅O)₃Si-O-Al-(OC₄H₉)₂, Tetraisobutyldialuminoxan (i-Bu)₂-Al-O-Al-(i-Bu)₂ oder ein lineares oligomeres Alkylaluminoxan ist, insbesondere solche, in denen R³ und R⁴ Methylgruppen sind.

12. Träger nach einem der Ansprüche 1 bis 11, präimprägniert mit einem Metallocenkatalysator, wobei dieser Metallocenkatalysator gegebenenfalls einer Präalkylierungsbehandlung unterzogen wurde, die vor oder nach der Präimprägnierung dieses Trägers durchgeführt wird.

13. Verfahren zur Herstellung eines festen Trägers zur Aktivierung von Metallocenen als Katalysatoren bei

der Olefinpolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemenge von Teilchen eines Trägers, die aus mindestens einem porösen anorganischen Oxid stammen und auf der Oberfläche OH-Gruppen aufweisen, unter Verwendung eines Funktionalisierungsmittels, welches zur Pfropfung von aluminium- und/oder magnesiumhaltigen Lewis-sauren Gruppen auf diese Teilchen geeignet ist, einer Funktionalisierung unterzogen wird; und dass anschließend diese so gepfropften Teilchen des Trägers einer Fluorierungsbehandlung unterzogen werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Oxide ausgewählt sind aus Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass man Teilchen verwendet, die Poren mit einem Durchmesser von 7,5 bis 30 nm aufweisen.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man Teilchen verwendet, die eine Porosität von 1 bis 4 cm³/g aufweisen.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man Teilchen verwendet, die eine spezifische Oberfläche von 100 bis 600 m²/g aufweisen.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man Teilchen verwendet, die einen mittleren Durchmesser von 1 bis 100 µm aufweisen.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man Teilchen verwendet, die auf ihrer Oberfläche 0,25 bis 10, insbesondere 0,5 bis 4, dieser OH-Gruppen pro nm² aufweisen.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Funktionalisierungsmittel verwendet, wie es zuvor in einem der Ansprüche 8 bis 11 definiert wurde.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man die Funktionalisierung durchführt, in dem man eine Suspension der genannten Teilchen in einem Lösemittel mit dem genannten Funktionalisierungsmittel bei einer Temperatur von -150 bis +150°C für eine Dauer zwischen 1 Minute und 12 Stunden behandelt und anschließend nach einem Waschvorgang die gepfropften Teilchen abtrennt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,5 bis 20 mmol des Funktionalisierungsmittels pro g Teilchen verwendet.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Funktionalisierung eine thermische Behandlung unter Inertgas durchführt, vorzugsweise in einem Festbett, das mit Inertgas fluidisiert ist, wobei diese Behandlung der Entfernung der auf der Oberfläche befindlichen Alkoxygruppen dient.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man vor der Fluorierung eine Oxidationsbehandlung durchführt, die insbesondere aus einer thermischen Behandlung in einem durch Sauerstoff fluidisierten Festbett besteht.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Fluorierung durchführt, in dem man gegebenenfalls nach einer thermischen Behandlung unter Inertgas und/oder nach einer Oxidation, die funktionalisierten Trägerteilchen mit gasförmigem Fluorwasserstoff in einem Verhältnis von 1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%, Fluor – bezogen auf die Trägerteilchen – in Kontakt bringt; dieses Inkontaktbringen erfolgt für eine Dauer zwischen 1 Minute und 24 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 800°C.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fluorierung mittels (NH₄)₂SiF₆ durchführt, in dem man die funktionalisierten Trägerteilchen, gegebenenfalls nach einer thermischen Behandlung unter Inertgas und/oder nach einer Oxidation, mit pulverförmigem (NH₄)₂SiF₆ in einem Verhältnis von 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 5 Gew.-%, Fluor – bezogen auf die Trägerteilchen – mischt; anschließend die gefällte Mischung mit einem Inertgas leicht fluidisiert und eine thermische Behandlung bei einer Temperatur von ca. 300 bis 500 °C für eine Dauer von 1 bis 10 Stunden durchführt.

27. Katalytisches System für die Polymerisation von Olefinen, enthaltend:

(a) einen Metallocenkatalysator, der gegebenenfalls einer Präalkylierung unterzogen ist;
 (b) einen Co-Katalysator; und
 (c) einen festen Träger zur Aktivierung von Metallocenen nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 13 bis 26;
 der Co-Katalysator (b) kann entfallen, wenn der Metallocenkatalysator (a) zuvor alkyliert wurde; der Träger (c) kann mit dem Metallocenkatalysator (a) imprägniert sein, wobei dieser gegebenenfalls einer Präalkylierungsbehandlung unterzogen wird, die entweder vor oder nach der Präimprägnierung dieses Trägers durchgeführt wird.

28. Katalytisches System nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallocenkatalysator (a) ausgewählt ist aus den Verbindung der Formel (V):



in der:

- M ein Übergangsmetall aus der Gruppe 4b des Periodensystems der Elemente darstellt;
- L einen Koordinationsliganden für ein Übergangsmetall darstellt, mindestens aber einen Liganden L aus der Gruppe der Cycloalkadienylreste;
- x der Valenz des Übergangsmetalls und der Liganden L entspricht, die Liganden L sind gleich oder verschieden und ihre Anzahl entspricht der Valenz des Übergangsmetalls M;
- wenn die Verbindung (V) mindestens 2 Cycloalkadienylreste aufweist, sind mindestens zwei dieser Gruppen untereinander durch eine zweiwertige Gruppe verbunden;
- wenn eine der Cycloalkadienylgruppen substituiert ist, können die Substituenten ausgewählt sein aus der Gruppe der C₁ bis C₂₀-Alkylreste, der C₂- bis C₂₀-Alkenylreste, der Aryl- und Aralkylreste; die Substituenten können ausgewählt sein aus zwei benachbarten Substituenten des gleichen Cyclopentadienylrings, die miteinander unter Bildung eines aromatischen oder nicht-aromatischen Rings, der mit den genannten Cycloalkadienylgruppen kondensiert ist, verbunden sein können und in dem Fall, wo dieser letztgenannte Ring ein Cyclopentadienylring ist, kann der resultierende kondensierte Cyclus ein Indenylring, Trahydroindenylring, Fluorenylring oder Octahydrofluorenylring sein.
- mindestens ein Ligand L kann ausgewählt sein aus der Gruppe der Formeln -O-, -S-, -NR⁶- oder -PR⁶ (wobei R⁶ ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe darstellt, ausgesucht aus der Gruppe der Silyl-, Alkyl- oder Arylreste, wobei die beiden letzteren eventuell halogeniert sind), wobei eine der freien Valenzen an das Übergangsmetall M und die andere freie Valenz an eine zweiwertige Gruppe gebunden ist, die wiederum an einen Liganden L an einem Cycloalkadienylrest gebunden ist; oder ausgewählt aus den Gruppen der Formeln -O-, -R⁷-, -SR⁷-, -NR⁷₂ oder -PR⁷₂ (R⁷ stellt die gleichen Reste wie vorher R⁶ dar), in denen die freie Valenz an einen zweiwertigen Rest gebunden ist, der wiederum an einen Liganden L an einem Cycloalkadienylrest gebunden ist;
- die Liganden L, die von den vorgenannten verschieden sind, können ausgewählt sein aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der Alkoxyverbindungen und der Halogene.

29. Katalytisches System nach einem der Ansprüche 27 und 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Co-Katalysator (b) ausgewählt ist aus:

(b5) Alkylaluminiumverbindungen der Formel (Ia)



in der die Reste R⁸, gleich oder verschieden, eine substituierte oder nicht substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe, eine Arylgruppe, ein Halogen-, Wasserstoff- oder Sauerstoffatom darstellen, wobei mindestens einer der R⁸-Reste ein Alkylrest ist;

(b6) Aluminiumsesquihalogeniden;

(b7) Verbindungen der Formel (IIIa) bestehend aus den Verbindungen der Formel (III) wie vorstehend in Anspruch 8 genannt, wobei Y = Aluminium ist;

(b8) Verbindungen der Formel (IV) wie in Anspruch 8 definiert.

30. Katalytisches System nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Co-Katalysator (b) ausgewählt ist aus Methylaluminoxan, Triisobutylaluminium und Triethylaluminium.

31. Katalytisches System nach einem der Ansprüche 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Aluminium des Co-Katalysators (b1) oder (b2) zu dem Übergangsmetall des Metallocens zwischen 1 und 10.000, insbesondere zwischen 1 und 2.000, liegt und das molare Verhältnis von Aluminium des Co-Katalysators (b3) oder (b4) zu dem Übergangsmetall des Metallocens (a) zwischen 1 und 10.000, insbe-

sondere zwischen 10 und 200, liegt.

32. Katalytisches System nach einem der Ansprüche 27 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass der feste Aktivator in einer Menge zwischen 0,01 und 2000 mg, insbesondere in einer Menge zwischen 0,01 und 200 mg, eingesetzt wird pro μmol Metallocenkatalysator.

33. Verfahren zur Homopolymerisation oder Copolymerisation von Olefinen, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines katalytischen Systems der Ansprüche 27 bis 32.

34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass man C_2 - bis C_{20} -Olefine, insbesondere α -Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Hexen, 3-Methylpenten, 3-Methyl-1-buten, 1-Decen, und 1-Tetradecen einsetzt.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass das zu (co-)polymerisierende Olefin Ethylen ist.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 35, durchgeführt in Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass man in einen Reaktor eine Suspension eines katalytischen Systems in einem inerten Milieu, wie zum Beispiel in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, in einer Konzentration von Metallocen (a) zwischen 0,5 $\mu\text{mol/l}$ und 10 $\mu\text{mol/l}$ zugibt, wobei die Konzentration des Co-Katalysators (b) von 0,01 bis 5 mmol/l und die Menge an festem Aktivator zwischen 0,5 und 1000 mg/l liegt; anschließend gibt man das oder die Olefine unter einem Druck zwischen 1 bis 250 bar hinzu, wobei die (Co-)Polymerisation bei einer Temperatur zwischen -20°C und 250°C für eine Dauer von 5 Minuten bis 10 Stunden durchgeführt wird.

37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass man das oder die Olefine unter einem Druck zwischen 0,5 und 60 bar hinzugibt und dass man bei einer Temperatur zwischen 10°C und einer Temperatur leicht unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers arbeitet.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 35, durchgeführt in gasförmiger Phase, dadurch gekennzeichnet, dass man das oder die Olefine unter einem Druck zwischen 1 und 60 bar bei einer Temperatur zwischen 10°C und 110°C in einen Reaktor einspritzt, der ein gerührtes und/oder fluidisiertes Bett aus dem katalytischen System enthält.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels arbeitet, wie zum Beispiel Wasserstoff.

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst eine Präpolymerisation, in Suspension oder vorzugsweise in Gasphase, mit einem der zuvor beschriebenen katalytischen Systeme nach einem der Ansprüche 27 bis 32 durchführt und dann die so erhaltenen Präpolymerteilchen in das Co-Polymerisationsverfahren einführt, genauer gesagt in Suspension oder in der Gasphase.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen