



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 18 403 T2 2009.01.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 483 302 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 18 403.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/02147**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 743 828.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/076479**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.02.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.09.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **02.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.01.2009**

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

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/40 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

02075949 08.03.2002 EP

(73) Patentinhaber:

Basell Poliolefine Italia S.r.l., Milano, IT

(74) Vertreter:

**Hoffmann, P., Dipl.-Chem., Pat.-Anw., 65203
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**MORINI, Giampiero, I-35100 Padova, IT;
BALBONTIN, Giulio, I-44100 Ferrara, IT;
DALL'OCCO, Tiziano, I-44100 Ferrara, IT**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN**

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 ein Verfahren für die (Co)polymerisation von Olefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R ein C_1 - C_2 -Alkylradikal ist, das in Gegenwart eines Katalysatorsystems auf der Basis von Titan oder Vanadium und einer spezifischen Menge eines nichtpolymerisierenden Olefins durchgeführt wird.

[0002] Ziegler-Natta-Katalysatoren, die auf MgCl_2 geträgerte Titan- oder Vanadiumverbindungen, wahlweise in Kombination mit einem oder mehreren Elektronendonatoren umfassen, sind im Stand der Technik allgemein bekannt und finden in der Industrie des Polymerisierens von α -Olefinen weitverbreitete Anwendung. Insbesondere finden sie bei der Herstellung von Polyolefinen, die den größten kommerziellen Erfolg verzeichnet haben, wie beispielsweise Polyethylen-, Polypropylen- und Polybuten-1-(co)polymeren weitverbreitete Anwendung.

[0003] Eines der Erfordernisse zur Verwendung des Katalysators insbesondere bei der Herstellung von Propylen- und 1-Butenpolymeren ist die Fähigkeit, größtenteils überwiegende Mengen isotaktischer Polymere zu bilden. Dieses Merkmal gestattet die Vereinfachung des Polymerisationsvorgangs durch Eliminieren der Schritte der Entfernung ataktischer Anteile. Jedoch werden durch Erhöhung der Stereospezifität wichtige Eigenschaften des Polymers, wie der Biegemodul, erhöht. Dementsprechend ist die Erhöhung der Stereospezifität der Polymere eine Notwendigkeit, der man sich schon seit langer Zeit bewusst ist.

[0004] WO 00/69924 betrifft ein Verfahren zum Erhöhen der Molmasse und/oder der Stereoregularität von Polyolefinen durch Polymerisieren von α -Olefinen in Gegenwart eines titanhaltigen Ziegler-Natta-Katalysators und in Gegenwart eines nichtpolymerisierenden Olefins. Das Dokument zeigt, dass die erfindungsgemäßen Wirkungen insbesondere dann sichtbar sind, wenn der molare Prozentsatz an nichtpolymerisierendem Olefin mit Bezug auf die Gesamtmenge der in der Reaktionsmischung vorliegenden Olefine im Bereich von 0,5 bis 8 liegt. Die praktischen Beispiele zeigen, dass bei Verwendung der geringsten Menge an nichtpolymerisierendem Olefin (0,4%, Beispiel 15) das entsprechende Molverhältnis von nichtpolymerisierendem Olefin/Titan etwa 140 beträgt. Außerdem ist es wichtig, zu bemerken, dass die praktischen Beispiele nicht nur der Homopolymerisation von Hexen-1 oder höheren α -Olefinen gewidmet sind und dass ein Beweis der Erhöhung der Stereoregularität nur dann gezeigt wird, wenn der Prozentsatz von nichtpolymerisierendem Olefin relativ hoch (7,4%, Beispiele 29–34) ist. Die Verwendung einer derartigen Menge nichtpolymerisierender α -Olefine hat sich jedoch als dann ungeeignet erwiesen, wenn versucht wird, niederere α -Olefine, wie beispielsweise Propylen, zu polymerisieren, weil, wie in den unten aufgeführten Vergleichsbeispielen gezeigt, nur Spuren von Polymer erhalten werden. Ein zusätzlicher Nachteil besteht aus der Verschlechterung einiger organoleptischer Eigenschaften des Polymers, was dazu führt, dass es schlecht riecht und stark gefärbt ist. Deshalb wäre es notwendig, die nichtpolymerisierenden Olefine von dem Polymer sorgfältig zu entfernen, um akzeptable organoleptische Eigenschaften zu erhalten. Es wäre daher wünschenswert, ein Verfahren zum Herstellen von Polymeren von niederen Olefinen mit erhöhter Isotaktizität (entweder als Pentade oder als Xylen-unlösliche Fraktion ausgedrückt) bei der Polymerisation niederer Olefine zu finden. Es wäre auch wünschenswert, dass das Verfahren eine akzeptable Aktivität aufrechterhält und möglicherweise, dass es die organoleptischen Eigenschaften des Polymers nicht in unannehmbarem Maße verschlechtert.

[0005] Der Anmelder hat nun überraschenderweise ein Verfahren entdeckt, das in der Lage ist, den obigen Erfordernissen zu entsprechen.

[0006] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher aus einem Verfahren für die Polymerisation von Olefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R ein Methyl- oder ein Ethylradikal ist, das in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das Folgendes umfasst, durchgeführt wird:

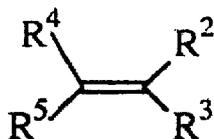
- a) eine feste Katalysatorkomponente umfassend eine Verbindung von Ti oder V, das keine Metall- π -Bindungen enthält, Mg, Halogen und wahlweise eine Elektronendonatorverbindung;
- b) eine Al-Alkylverbindung; und
- c) ein oder mehrere nichtpolymerisierende Olefine in einer Menge im Bereich von 0,0005 Mol-% bis 0,45 Mol-% mit Bezug auf die gesamten in dem Reaktor vorliegenden Olefine.

[0007] Bevorzugt liegt die Menge an nicht polymerisierendem Olefin zwischen 0,001 Mol-% und 0,30 Mol-% mit Bezug auf die gesamten im Reaktor vorhandenen Olefine, noch bevorzugter liegt die Menge an nichtpolymerisierendem Olefin zwischen 0,001 Mol-% und 0,25 Mol-% mit Bezug auf die gesamten im Reaktor vorliegenden Olefine. Das nichtpolymerisierende Olefin (c) ist ein Olefin, das sich unter den Polymerisationsbedingungen, einschließlich entweder der Copolymerisation oder der Homopolymerisation, nicht wesentlich polymerisiert, so dass es nicht möglich ist, seine Gegenwart in der Polymerkette des endgültigen Polymers durch

NMR-Analyse, die wie unten beschrieben durchgeführt wird, zu erfassen.

[0008] Die bevorzugten Olefine, die (co)polymerisiert werden sollen, sind Propylen und 1-Buten.

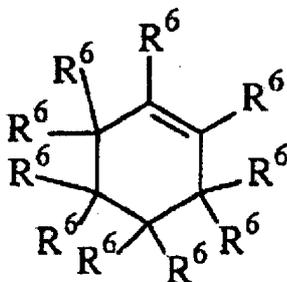
[0009] Geeignete nichtpolymerisierende Olefine weisen folgende Formel (I) auf:



(I)

wobei R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden von einander Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Alkenyl-, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl-, C_6 - C_{20} -Aryl-, C_7 - C_{20} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{20} -Arylalkylradikale sind; wahlweise zwei Gruppen von R^2 , R^3 , R^4 , R^5 unter Bildung eines C_3 - C_7 -gliedrigen aliphatischen Rings, der wahlweise C_1 - C_{20} -Substituenten tragen kann, verknüpfen können, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei Gruppen unter R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , bevorzugt mindestens drei Gruppen unter R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , von einem Wasserstoffatom verschieden sind.

[0010] Noch bevorzugter weisen die nichtpolymerisierenden Olefine folgende Formel (II) auf:



(II)

wobei R^6 gleich oder verschieden von einander Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Alkenyl-, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl-, C_6 - C_{20} -Aryl-, C_7 - C_{20} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{20} -Arylalkylradikale sind; zwei R^6 -Gruppen wahlweise sich unter Bildung eines C_3 - C_7 -gliedrigen aliphatischen Rings, der wahlweise C_1 - C_{20} -Alkylsubstituenten tragen kann, verknüpfen können.

[0011] Nicht begrenzende Beispiele nichtpolymerisierender Olefine sind:

2,3-Dimethylbuten-2-en, 1-Methylcyclohexen; Beta-Pinen; Limonen; Alpha-Pinen; 2-Caren; 3-Caren-1-phenylcyclohexen; 2-Methyl-but-2-en, γ -Terpinen, Terpenolen, Cholesterilchlorid, 2-4-Dimethyl-2-penten, cis-3,4-Dimethyl-2-penten, trans-3,4-Dimethyl-2-penten, 2,3-Dimethyl-3-hepten, 3,5-Dimethyl-3-hepten, 2,5-Dimethyl-2-hexen, 3-Ethyl-2-penten, 3-Ethyl-3-hexen, Farnesen, 3-Methyl-2-hexen, cis-3-Methyl-2-penten, trans-3-Methyl-2-penten, 2-Methyl-2-hexen, 2-Methyl-2-penten, 3-Methyl-2-hepten, 3-Methyl-3-hepten, 2-Methyl-1-phenylpropen, 2,4,4-Trimethyl-2-penten, trans-3,4,4-Trimethyl-2-penten, Methylcyclopentadien, Valencen, Bisabolen, 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien. 3-Caren wird besonders bevorzugt.

[0012] Bevorzugt umfasst die feste Katalysatorkomponente (a), die bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, Ti- oder V-Verbindungen, die keine Metall- π -Bindungen enthalten und auf Mg-Halogenid, bevorzugt auf $MgCl_2$, das im Allgemeinen in seiner aktiven Form vorliegt, geträgert sind.

[0013] Die Katalysatorkomponenten können auch eine oder mehrere (interne) Elektronendonatorverbindungen enthalten. Ein Elektronendonator ist besonders dann nützlich, wenn der Katalysator bei der Synthese von stereoregulären Polymeren wie beispielsweise Propylen und 1-Buten verwendet wird, wo eine hohe Stereospezifität erforderlich ist, um Polymere mit einem Isotaktizitätsindex von mehr als 90 oder sogar mehr als 94 zu erhalten.

[0014] Die interne Elektronendonatorverbindung kann unter Ethern, Estern, Aminen und Ketonen ausgewählt werden. Eine bevorzugte Klasse von Elektronendonatorverbindungen ist diejenige von Alkyl-, Cycloalkyl- oder

Arylestern aliphatischer oder aromatischer Mono- oder Polycarbonsäuren wie Benzoe-, Phthal- und Bernsteinestern. Eine andere Klasse bevorzugter Elektronendonatorverbindungen ist diejenige von Ethern und insbesondere von 1,3-Diethern, wie diejenigen, die in den Europäischen Patentanmeldungen EP-A-361493 und EP 728769 offenbart sind. Wenn 1,3-Diether als interne Donatoren verwendet wird, ist die Stereospezifität des Katalysators ausreichend hoch, um das Vorliegen eines externen Donators nicht absolut notwendig zu machen.

[0015] Unter den Bernsteinestern sind spezifische Beispiele die folgenden monosubstituierten Succinate: Diethyl-sec-butylsuccinat, Diethylhexylsuccinat, Diethyltrimethylsilylsuccinat, Diethylcyclohexylsuccinat, Diethylbenzylsuccinat, Diethylcyclohexyl(methyl)succinat, Diethyl-tert.-butylsuccinat, Diethylisobutylsuccinat, Diethylisopropylsuccinat, Diethylneopentylsuccinat, Diethylisopentylsuccinat und die entsprechenden Diisobutylester.

[0016] Spezifische Beispiele von disubstituierten Succinaten sind: Diethyl-2-benzyl-2-isopropylsuccinat, Diethyl-2,2-cyclopentylsuccinat, Diethyl-2,2-diisobutylsuccinat, Diethyl-2-isopropyl-2-methylsuccinat, Diethyl-2,2-diisopropylsuccinat, Diethyl-2-isobutyl-2-ethylsuccinat, Diethyl-2-isopentyl-2-isobutylsuccinat, Diethyl-2,2-cyclohexylsuccinat, Diethyl-2,3-diisopropylsuccinat, Diethyl-2,3-dicyclohexylsuccinat, Diethyl-2,3-bis(cyclohexylmethyl)succinat, Diethyl-2,3-di-tert.-butylsuccinat, Diethyl-2,3-diisobutylsuccinat, Diethyl-2,3-dineopentylsuccinat, Diethyl-2,3-diisopentylsuccinat, Diethyl-2-isopropyl-3-isobutylsuccinat, Diethyl-2-tert.-butyl-3-isopropylsuccinat, Diethyl-2-isopropyl-3-cyclohexylsuccinat, Diethyl-2-isopentyl-3-cyclohexylsuccinat und die entsprechenden Diisobutylester.

[0017] Spezifische Beispiele von Benzoeestern sind Ethylbenzoat, n-Butylbenzoat, p-Methoxyethylbenzoat, p-Ethoxyethylbenzoat, Isobutylbenzoat und Ethyl-p-toluat.

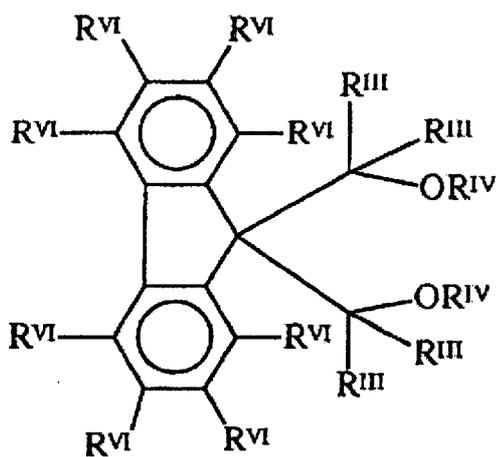
[0018] Spezifische Beispiele von Phthalestern sind Diethylphthalat, Di-n-propylphthalat, Di-n-butylphthalat, Di-n-pentylphthalat, Di-i-pentylphthalat, Bis(2-ethylhexyl)phthalat, Ethylisobutylphthalat, Ethyl-n-butylphthalat, Di-n-hexylphthalat, Diisobutylphthalat.

[0019] Geeignete 1,3-Diether sind diejenigen, die zur allgemeinen Formel (III) Formel (III)

gehören, wobei R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} gleich oder verschieden von einander Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffradikale mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind und R^{VII} und R^{VIII} gleich oder verschieden von einander die gleiche Bedeutung von R^I - R^{VI} aufweisen, mit der Ausnahme, dass sie nicht Wasserstoff sein können; eine oder mehrere der R^I - R^{VIII} -Gruppen unter Bildung eines Zyklus verknüpft sein können. Besonders bevorzugt sind die 1,3-Diether, in denen R^{VII} und R^{VIII} unter C_1 - C_4 -Alkylradikalen ausgewählt sind, R^{III} und R^{IV} einen kondensierten ungesättigten Zyklus bilden und R^I , R^{II} , R^V und R^{VI} Wasserstoff sind.

[0020] Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, in denen R^{VII} und R^{VIII} Methyl sind, während die R^I -, R^{II} -, R^V - und R^{VI} -Radikale Wasserstoff sind. Außerdem kann, wenn R^{III} Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl ist, R^{IV} Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Isopentyl, 2-Ethylhexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Phenyl oder Benzyl sein; wenn R^{III} Wasserstoff ist, so kann R^{IV} Ethyl, Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, 2-Ethylhexyl, Cyclohexylethyl, Diphenylmethyl, p-Chlorphenyl, 1-Naphthyl, 1-Decahydronaphthyl sein; R^{III} und R^{IV} können auch gleich sein und Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Neopentyl, Phenyl, Benzyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl sein.

[0021] Außerdem sind die 1,3-Diether der Formel (IV)



(IV)

besonders bevorzugt, wobei die R^{VI}-Radikale gleich oder verschiedenen Wasserstoff, Halogene, bevorzugt Cl und F, lineare oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkylradikale, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylradikale sind, die wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthalten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O, S, P, Si und Halogenen, insbesondere Cl und F als Substituenten für Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome oder beides; die R^{III}-Radikale sind Wasserstoff- oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppen und die Radikale R^{IV} sind C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppen, bevorzugt Methyl.

[0022] Spezifische Beispiele von Verbindungen, die zur obigen Formel gehören, sind: 9,9-Bis(methoxymethyl)fluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylfluoren, 9,9-Bis(methoxymethyl)-2,3,4,5,6,7-hexafluorfluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-2,3-benzofluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-dibenzofluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-1,8-dichlorfluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-2,7-dicyclopentylfluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-1,8-difluorfluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydrofluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrofluoren; 9,9-Bis(methoxymethyl)-4-tert.-butylfluoren.

[0023] Bevorzugt werden die Ti-Verbindungen, die keine π -Bindungen enthalten, unter TiCl₄, TiCl₃ oder Ti(OR⁷)_{n-y}X_y ausgewählt, wobei n die Wertigkeit von Titan, y eine Zahl zwischen 1 und n und R⁷ ein Kohlenwasserstoffradikal, das bis zu 15 Kohlenstoffatome enthält, oder eine -COR⁸-Gruppe ist, wobei R⁸ ein Kohlenwasserstoffradikal ist, das bis zu 15 Kohlenstoffatome enthält, und X ein Halogen ist. Bevorzugt werden die V-Verbindungen, die keine π -Bindungen enthalten, unter VCl₃, VCl₄, VOCl₃ und Vanadylhalogeniden, am bevorzugtesten TiCl₄ oder Ti-Haloalkoholaten ausgewählt.

[0024] Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Al-Alkylkomponente (b) unter denjenigen der Formel H_jAlU_{3-j} oder H_jAl₂U_{6-j} ausgewählt, wobei die U-Substituenten, sind sie gleich oder verschieden, Halogenatome, C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylradikal sind, wahlweise Silicium- oder Germaniumatome enthaltend, mit der Maßgabe, dass mindestens ein U von Halogen verschieden ist und j im Bereich von 0 bis 1 liegt, was auch eine nichtganze Zahl ist.

[0025] Nicht einschränkende Beispiele von Aluminiumalkyl-(b) Verbindungen sind Al(Me)₃, Al(Et)₃, Al(Et)₂, Al(iBu)₃, Al(iBu)₂, Al(iHex)₃, Al(iOct)₃, Al(iOct)₂, Al(C₆H₅)₃, Al(CH₂CH(Me)CH(Me))₃, Al(CH₂C₆H₅)₃, Al(CH₂CMe₃)₃, Al(CH₂SiMe₃)₃, Al(Me)₂iBu, Al(Me)₂Et, AlMe(Et)₂, AlMe(iBu)₂, Al(Me)₂iBu, Al(Me)₂Cl, Al(Et)₂Cl, AlEtCl₂ und Al₂(Et)₃Cl₃, wobei Me = Methyl, Et = Ethyl, iBu = Isobutyl, iHex = Isohexyl, iOct = 2,4,4-Trimethylpentyl ist. Die oben erwähnten Al-Alkylverbindungen können entweder als solche oder als Mischung derselben verwendet werden. Unter den obigen Aluminiumverbindungen sind Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (TEAL), Triisobutylaluminium (TIBAL) und Tris(2,4,4-trimethylpentyl)aluminium (TIOA) bevorzugt.

[0026] Ein Katalysatorsystem für die (Co)polymerisation von AlphaOlefinen der Formel CH₂=CHR, wobei R ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₂-Alkylradikal ist, umfasst:

- eine feste Katalysatorkomponente umfassend eine Verbindung von Ti oder V, die keine Metall-n-Bindungen enthält, Mg und Halogen;
- eine Al-Alkylverbindung; und
- ein oder mehrere nichtpolymerisierende Olefine;

wobei das Katalysatorsystem dadurch gekennzeichnet ist, dass das Molverhältnis von nichtpolymerisierendem Olefin/Titan geringer als 100 ist. Bevorzugt ist das Molverhältnis geringer als 80, in der Lage, Polymer mit einer erhöhten Isotaktizität selbst in Gegenwart von Mengen nichtpolymerisierender Olefine zu bilden, die so gering sind, dass die organoleptischen Eigenschaften des Polymers nicht beeinflusst werden und die Aktivität des Katalysators daher wesentlich unverändert bleibt.

[0027] Die Herstellung der festen Katalysatorkomponente (a) kann mehreren Verfahren gemäß durchgeführt werden.

[0028] Einem dieser Verfahren gemäß werden das Magnesiumdichlorid in einem wasserfreien Zustand und das Succinat der Formel (I) unter Bedingungen miteinander vermahlen, unter denen die Aktivierung des Magnesiumdichlorids erfolgt. Das so erhaltene Produkt kann einmal oder mehrere Male mit einem Überschuss an TiCl_4 bei einer Temperatur zwischen 80 und 135°C behandelt werden. Auf diese Behandlung hin folgen Waschvorgänge mit Kohlenwasserstofflösungsmitteln, bis die Chloridionen verschwunden sind. Einem weiteren Verfahren gemäß wird das Produkt, das durch Zusammenmahlen des Magnesiumchlorids in einem wasserfreien Zustand, der Titanverbindung und der Elektronendonatorverbindung erhalten wird, mit halogenierten Kohlenwasserstoffen wie 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Dichlormethan usw. behandelt. Die Behandlung wird 1 bis 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 40°C bis zum Siedepunkt des halogenierten Kohlenwasserstoffs durchgeführt. Das erhaltene Produkt wird dann im Allgemeinen mit inerten Kohlenwasserstofflösungsmitteln wie Hexan gewaschen.

[0029] Einem anderen Verfahren gemäß wird Magnesiumdichlorid allgemein bekannten Verfahren gemäß voraktiviert und dann mit einem Überschuss an TiCl_4 , das die Elektronendonatorverbindung in Lösung enthält, bei einer Temperatur von etwa 80 bis 135°C behandelt. Die Behandlung mit TiCl_4 wird wiederholt und der Feststoff mit Hexan gewaschen, um irgendwelches nicht reagiertes TiCl_4 zu eliminieren.

[0030] Ein weiteres Verfahren umfasst die Reaktion zwischen Magnesiumalkoholaten oder Chloralkoholaten (insbesondere Chloralkoholaten, die der US 4,220,554 gemäß hergestellt worden sind) und einem Überschuss an TiCl_4 , das die Elektronendonatorverbindung in Lösung umfasst, bei einer Temperatur von etwa 80 bis 120°C.

[0031] Einem bevorzugten Verfahren gemäß kann die feste Katalysatorkomponente durch Reagieren einer Titanverbindung der Formel $\text{Ti}(\text{OR}^7)_n\text{X}_y$, wobei n, y, x und R^7 oben beschrieben worden sind, bevorzugt TiCl_4 , mit einem Magnesiumchlorid, das aus einem Addukt der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ deriviert ist, wobei p eine Zahl zwischen 0,1 und 6, bevorzugt 2 und 3,5 ist, und R ein Kohlenwasserstoffradikal mit 1–18 Kohlenstoffatomen ist, hergestellt werden. Das Addukt kann geeigneterweise in kugelförmiger Form durch Mischen von Alkohol und Magnesiumchlorid in Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoffs, der mit dem Addukt nicht mischbar ist, wobei unter Rührbedingungen bei der Schmelztemperatur des Addukts (100–130°C) gearbeitet wird, hergestellt werden. Dann wird die Emulsion schnell abgeschreckt, wodurch die Verfestigung des Addukts in Form von kugelförmigen Teilchen verursacht wird. Beispiele kugelförmiger Addukte, die diesem Verfahren gemäß hergestellt werden, sind in USP 4,399,054 und USP 4,469,648 beschrieben. Das so erhaltene Addukt kann direkt mit der Ti-Verbindung reagiert werden oder es kann vorher einer thermisch regulierten Entalkoholisierung (80–130°C) unterworfen werden, um ein Addukt zu erhalten, bei dem die Anzahl von Molen Alkohol im Allgemeinen unter 3, bevorzugt zwischen 0,1 und 2,5, liegt. Die Reaktion mit der Ti-Verbindung kann durch Suspendieren des Addukts (entalkoholisiertes oder Produkt als solches) in kaltem TiCl_4 (im Allgemeinen 0°C) durchgeführt werden; die Mischung wird auf 80–130°C erhitzt und 0,5–2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Behandlung mit TiCl_4 kann einmal oder mehrere Male durchgeführt werden. Die Elektronendonatorverbindung kann während der Behandlung mit TiCl_4 zugesetzt werden. Die Behandlung mit der Elektronendonatorverbindung kann ein oder mehrere Male wiederholt werden.

[0032] Die Herstellung von Katalysatorkomponenten in kugelförmiger Form ist beispielsweise in den Europäischen Patentanmeldungen EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA-601525 und WO 98/44009 beschrieben worden.

[0033] Die dem obigen Verfahren gemäß erhaltenen festen Katalysatorkomponenten weisen einen Oberflächenbereich (durch die BET-Methode bestimmt), der im Allgemeinen zwischen 20 und 500 m^2/g und bevorzugt zwischen 50 und 400 m^2/g liegt, und eine Gesamtporosität (durch die BET-Methode bestimmt) von mehr als 0,2 cm^3/g , bevorzugt zwischen 0,2 und 0,6 cm^3/g auf. Die Porosität (Hg-Methode) aufgrund von Poren mit einem Radius von bis zu 10000 Å, liegt im Allgemeinen zwischen 0,3 und 1,5 cm^3/g , bevorzugt 0,45 bis 1 cm^3/g .

[0034] Ein weiteres Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßen festen Katalysatorkomponente umfasst das Halogenieren von Magnesiumdihydrocarbyloxidverbindungen, wie beispielsweise Magnesiumdialkoxid oder -diaryloxid, mit einer Lösung von TiCl_4 in aromatischem Kohlenwasserstoff (wie beispielsweise Toluol, Xylol usw.) bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C. Die Behandlung mit TiCl_4 in einer Lösung von aromatischem Kohlenwasserstoff kann einmal oder mehrere Male wiederholt werden und die Elektronendonatorverbindung wird während einer oder mehrerer dieser Behandlungen zugesetzt.

[0035] Bei irgendeinem dieser Herstellungsverfahren kann die erwünschte Elektronendonatorverbindung als solche zugesetzt werden oder auf alternative Weise kann sie in situ durch Verwendung eines geeigneten Vorläufers erhalten werden, der dazu fähig ist, in die erwünschte Elektronendonatorverbindung durch beispielsweise bekannte chemische Reaktionen wie beispielsweise Veresterung, Umesterung usw. umgewandelt zu werden. Im Allgemeinen wird die Elektronendonatorverbindung in einem Molverhältnis mit Bezug auf das MgCl_2 von 0,01 bis 1, bevorzugt von 0,05 bis 0,5 verwendet.

[0036] Das Katalysatorsystem, das geeignet ist, um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen, umfasst die Komponenten (a), (b) und (c), wie oben beschrieben. Obwohl nicht unbedingt erforderlich, kann eine externe Elektronendonatorverbindung als Komponente (d) dem System zugegeben werden.

[0037] Die Elektronendonatorverbindung (d) wird gewöhnlich in einer derartigen Menge verwendet, dass ein Molverhältnis zwischen der Organoaluminiumverbindung (b) und der Elektronendonatorverbindung (d) von 0,1 bis 500, bevorzugt 1 bis 300 und noch bevorzugter 3 bis 100 erhalten wird.

[0038] Die externe Donatorverbindung wird bevorzugt unter Siliciumverbindungen der Formel $\text{R}_a^d\text{R}_b^e\text{Si}(\text{Or}^f)_c$ ausgewählt, wobei a und b ganze Zahlen von 0 bis 2 sind, c eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und die Summe (a + b + c) 4 beträgt; R^d , R^e und R^f C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffgruppen sind, die wahlweise Heteroatome enthalten, die zur Gruppe 13–17 der Tabelle des Periodensystems der Elemente gehören. Besonders bevorzugt sind die Siliciumverbindungen, in denen a für 1, b für 1, c für 2 steht und mindestens eines von R^d und R^e unter verzweigten Alkyl-, Alkenyl-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 3–10 Kohlenstoffatomen, die wahlweise Heteroatome enthalten, ausgewählt ist und R^f eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, insbesondere Methyl ist. Beispiele derartiger bevorzugter Siliciumverbindungen sind Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methyl-tert.-butyldimethoxysilan, Dicyclopentylmethyldimethoxysilan, 2-Ethylpiperidinyl-2-tert.-butyldimethoxysilan und (1,1,1-Trifluor-2-propyl)-2-ethylpiperidinylmethyldimethoxysilan und (1,1,1-Trifluor-2-propyl)methyldimethoxysilan. Außerdem sind die Siliciumverbindungen, in denen a für 0, c für 3 steht, R^f eine verzweigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe ist, die wahlweise Heteroatome enthält und R^9 Methyl ist, ebenfalls bevorzugt. Beispiele derartiger bevorzugter Siliciumverbindungen sind Cyclohexyltrimethoxysilan, tert.-Butyltrimethoxysilan und Thexyltrimethoxysilan.

[0039] Die Katalysatorkomponenten (a), (b), (c) und wahlweise (d) können in irgendeiner Reihenfolge miteinander kontaktiert werden.

[0040] In einer besonderen Ausführungsform werden die Komponenten (a), (b) und (c) für eine Zeitspanne im Bereich von 0,1 bis 30 Minuten vorkontaktiert, bevor sie Polymerisationsbedingungen unterworfen werden. In einer alternativen Ausführungsform können sie direkt in den Reaktor eingeführt werden.

[0041] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es insbesondere möglich, Propylen und Ethylen zu (co)polymerisieren, um verschiedene Arten von Produkten herzustellen. Beispielsweise können folgende Produkte hergestellt werden: Ethylenpolymere hoher Dichte (HDPE mit einer Dichte von mehr als 0,940 g/cm^3) umfassend Ethylenhomopolymere und Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen mit 3–12 Kohlenstoffatomen; lineare Polyethylene niedriger Dichte (LLDPE mit einer Dichte von weniger als 0,940 g/cm^3) und einer sehr niedrigen Dichte und ultraniedrigen Dichte (VLDPE und ULDPE mit einer Dichte von weniger als 0,920 g/cm^3 bis 0,880 g/cm^3), die aus Copolymeren von Ethylen einem oder mehreren α -Olefinen bestehen, die 3 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen, einen Molgehalt von Einheiten, die aus Ethylen deriviert sind, von mehr als 80% aufweisen; elastomere Copolymere von Ethylen und Propylen und elastomere Terpolymere von Ethylen und Propylen mit geringeren Anteilen eines Diens mit einem Gehalt, auf das Gewicht bezogen, von Einheiten, die von Ethylen deriviert sind, der zwischen etwa 30 und 70% liegt, isotaktische Polypropylene und kristalline Copolymere von Propylen und Ethylen und/oder anderen α -Olefinen mit einem Gehalt an Einheiten, die von Propylen deriviert sind, von mehr als 85 Gew.-% (statistische Copolymere); schockfeste Polymere von Propylen, die durch sequentielle Polymerisation von Propylen und Mischungen von Propylen mit Ethylen, die bis zu 30 Gew.-% Ethylen enthalten, erhalten werden; Copolymere von Propylen und 1-Buten mit einer Anzahl von Einheiten, die von 1-Buten deriviert sind, die zwischen 10 und 40 Gew.-% liegt. Außerdem können Homopolymere von 1-Buten

oder statistische Copolymere von 1-Buten erhalten werden.

[0042] Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, ein Polymer zu erhalten, das eine verbesserte Taktizität (als Wert von mmmm-Pentaden ausgedrückt), einen geringen Gehalt an löslichen Xylolsubstanzen und eine höhere Molmasse aufweist.

[0043] Die Polymerisation kann beispielsweise in einer Aufschlämmung unter Anwendung eines inerten Kohlenwasserstofflösungsmittels als Verdünnungsmittel oder in Masse unter Anwendung des flüssigen Monomers (beispielsweise Propylen) als Reaktionsmedium durchgeführt werden. Außerdem ist es möglich, das Polymerisationsverfahren in der Gasphase durchzuführen, wobei in einem oder mehreren Wirbel- oder mechanisch bewegten Bettreaktoren gearbeitet wird.

[0044] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Katalysator als solcher durch Einführen desselben direkt in den Reaktor verwendet werden. Alternativ kann der Katalysator vorpolymerisiert werden, bevor er in den ersten Polymerisationsreaktor eingeführt wird. Der Ausdruck vorpolymerisiert, wie im Stand der Technik verwendet, bedeutet einen Katalysator, der einem Polymerisationsschritt bei einem geringen Umwandlungsgrad unterworfen worden ist. Der vorliegenden Erfindung gemäß wird ein Katalysator als vorpolymerisiert betrachtet, wenn die Menge an hergestelltem Polymer etwa 0,1 bis zu etwa 1000 g pro Gramm fester Katalysatorkomponente beträgt.

[0045] Die Vorpolymerisation kann mit den α -Olefinen durchgeführt werden, die aus der gleichen Gruppe von Olefinen, die oben offenbart worden ist, ausgewählt werden. Insbesondere ist es besonders bevorzugt, Ethylen oder Mischungen desselben mit einem oder mehreren α -Olefinen in einer Menge von bis zu 20 Mol-% vorzupolymerisieren. Bevorzugt beträgt die Umwandlung der vorpolymerisierten Katalysatorkomponente etwa 0,2 g bis zu etwa 500 g pro Gramm fester Katalysatorkomponente.

[0046] Der Vorpolymerisationsschritt kann bei Temperaturen von 0 bis 80°C, bevorzugt 5 bis 50°C in flüssiger oder Gasphase durchgeführt werden. Der Vorpolymerisationsschritt kann in der Produktionsstraße als Teil eines kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens oder getrennt in einem chargenweisen Verfahren durchgeführt werden. Die chargenweise Vorpolymerisation des erfindungsgemäßen Katalysators mit Ethylen unter Bildung einer Menge Polymer, die im Bereich von 0,5 bis 20 g pro Gramm Katalysatorkomponente liegt, ist besonders bevorzugt.

[0047] Im Allgemeinen wird die Polymerisation bei Temperaturen von 20 bis 120°C, bevorzugt von 40 bis 80°C durchgeführt. Wenn die Polymerisation in der Gasphase durchgeführt wird, liegt der Arbeitsdruck im Allgemeinen zwischen 0,5 und 10 MPa, bevorzugt zwischen 1 und 5 MPa. Bei der Massenpolymerisation liegt der Arbeitsdruck im Allgemeinen zwischen 1 und 6 MPa, bevorzugt zwischen 1,5 und 4 MPa. Wasserstoff- oder andere Verbindungen, die in der Lage sind, als Kettenübertragungsmittel zu wirken, können zum Regulieren der Molmasse von Polymer verwendet werden.

[0048] Die folgenden Beispiele sind angegeben, um die Erfindung besser zu veranschaulichen, ohne sie zu beschränken.

BEISPIELE

ALLGEMEINE VERFAHREN UND CHARAKTERISIERUNGEN

Bestimmung von unlöslichen Xylolsubstanzen (u. X.)

[0049] 2,5 g Polymer wurden in 250 ml o-Xylol unter Rühren bei 135°C 30 Minuten lang gelöst, dann wurde die Lösung auf 25°C abgekühlt und nach 30 Minuten wurde das unlösliche Polymer filtriert. Die so gebildete Lösung wurde in Stickstoffströmung verdampft und der Rückstand wurde getrocknet und gewogen, um den Prozentsatz an löslichem Polymer und daraufhin durch Bestimmen des Unterschieds, die unlösliche Xylofrac tion (%) zu bestimmen.

NMR-Spektren

[0050] Die Kohlenstoffspektren der Polymere wurden mit Hilfe eines Bruker DPX 400-Spektrometers, das im Fourier-Transformationsmodus bei 120°C und 100,61 MHz arbeitet, erhalten. Eine Probe der unlöslichen Xylofrac tion wurde in C₂D₂Cl₄ gelöst. Der Peak des mmmm-Pentads im ¹³C-Spektrum (21,8 ppm) wurde als Be-

zugparameter benutzt.

[0051] Die Kohlenstoffspektren wurden mit einem Impuls von 90° und einer Zeitspanne zwischen Impulsen von 12 Sekunden (15 Sekunden bei Polymeren auf der Basis von Ethylen) und CPD (Waltz 16) zum Entfernen der ^1H - ^{13}C -Kopplungen erhalten. Für jedes Spektrum wurden 3000 Übergänge gespeichert.

Comonomergehalt im Copolymer:

[0052] (1-Buten) wurde durch Infrarotspektrometrie bestimmt.

Intrinsische Viskosität:

[0053] Das Messen erfolgte in Tetrahydronaphthalin-(THN)-Lösung, die durch Lösen des Polymers 1 Stunde lang bei 135°C erhalten wurde.

Thermische Analyse:

[0054] Kalorimetrische Messungen wurden mit Hilfe eines Differentialkalorimeters, DSC Mettler, durchgeführt. Das Instrument wird mit Indium- und Zinn-Standards kalibriert. Die gewogene Probe (5–10 mg), die durch Bestimmung des Schmelzindex erhalten wird, wurde in Aluminiumpfannen eingeschlossen, auf 200°C erhitzt und ausreichend lang (5 Minuten) bei dieser Temperatur gehalten, um ein vollständiges Schmelzen aller Kristallite zu gestatten. Daraufhin wurde nach dem Kühlen bei 20°C/min auf –20°C die Peaktemperatur als die Kristallisationstemperatur (T_c) angenommen. Nach 5 Minuten langem Stehenlassen bei 0°C wurde die Probe mit einer Rate von 20°C/min auf 200°C erhitzt. Bei diesem zweiten Erhitzungsvorgang wurde angenommen, dass die Spitzentemperatur die Schmelztemperatur (T_m) und der Bereich die globale Schmelzenthalpie (ΔH) war.

Schmelzindex:

[0055] Der Wert korreliert mit der Polymermolmasse, wobei das Erhöhen des Schmelzindexwerts die Polymermolmasse reduziert.

[0056] Die Schmelzindizes (SI) werden bei 190°C ASATM D-1238 gemäß bei einer Belastung von:
2,16 kg, SI E = $SI_{2,16}$
21,6 kg, SI F = $SI_{21,6}$
gemessen.

Herstellung der festen Katalysatorkomponente A

[0057] In einen Vierhalsrundkolben von 500 ml, der mit Stickstoff ausgespült worden war, wurden 250 ml TiCl_4 bei 0°C eingegeben. Dann wurden 10,0 g mikrosphärisches $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (dem in Beispiel 2 der USP 4,399,054 beschriebenen Verfahren gemäß hergestellt, wobei jedoch bei 3.000 UpM statt 10.000 gearbeitet wurde) und eine Menge von 9,9-Bis(methoxymethyl)fluoren wurden unter Rühren hinzugegeben (Molverhältnis $\text{Mg}/9,9\text{-Bis(methoxymethyl)fluoren} = 6$). Die Temperatur wurde auf 100°C erhöht und 120 min lang beibehalten. Dann wurde das Rühren abgebrochen, man ließ das feste Produkt sich absetzen und die überstehende Flüssigkeit wurde abgesaugt.

[0058] 250 ml frisches TiCl_4 wurden hinzugegeben. Die Mischung wurde 60 min lang bei 120°C reagiert und dann wurde die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. Der Feststoff wurde sechsmal mit wasserfreiem Hexan (6×100 ml) bei 60°C gewaschen. Schließlich wurde der Feststoff unter Vakuum getrocknet. Es zeigte sich, dass der so gebildete Feststoff 3,5 Gew.-% Titan und 16,4 Gew.-% internen Donator enthielt.

Herstellung der festen Katalysatorkomponente B

[0059] Das gleiche Verfahren, das für die Herstellung der festen Komponente A beschrieben worden ist, wurde durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 10,0 g mikrosphärisches $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und Diisobutylphthalat als Träger und internen Donator verwendet wurden.

[0060] Es erwies sich, dass der Feststoff 2,4 Gew.-% Titan und 9,1 Gew.-% internen Donator enthielt.

Herstellung der festen Katalysatorkomponente C

[0061] Das gleiche Verfahren, das für die Herstellung der festen Komponente A beschrieben worden ist, wurde durchgeführt, mit der Ausnahme, dass Diethyl-2,3-bis(isopropyl)succinat als interner Donator anstatt 9,9-Bis(methoxymethyl)fluoren verwendet wurde.

[0062] Es erwies sich, dass der Feststoff 3,4 Gew.-% Titan und 10,8 Gew.-% internen Donator enthielt.

Herstellung der festen Katalysatorkomponente D

[0063] In einen Vierhalsrundkolben von 500 ml, der mit Stickstoff ausgespült worden war, wurden 250 ml TiCl_4 bei 0°C eingegeben. Dann wurden 10,0 g mikrosphärisches $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (dem in Beispiel 2 der USP 4,399,054 beschriebenen Verfahren gemäß hergestellt, wobei jedoch bei 3.000 UpM statt 10.000 gearbeitet wurde) und eine Menge Ethylbenzoat, um mit Bezug auf Mg ein Molverhältnis von 3 zu ergeben, wurde unter Rühren hinzugegeben. Die Temperatur wurde auf 100°C erhöht und 60 min lang beibehalten. Dann wurde das Rühren abgebrochen, man ließ das feste Produkt sich absetzen und die überstehende Flüssigkeit wurde abgesaugt.

[0064] 250 ml frisches TiCl_4 wurden hinzugegeben. Die Mischung wurde 60 min lang bei 100°C reagiert und dann wurde die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. Der Feststoff wurde sechsmal mit wasserfreiem Hexan (6×100 ml) bei 60°C gewaschen. Schließlich wurde der Feststoff unter Vakuum getrocknet. Es zeigte sich, dass der so gebildete Feststoff 3,3 Gew.-% Titan und 13,2 Gew.-% internen Donator enthielt.

Herstellung der festen Katalysatorkomponente E

[0065] Die feste Katalysatorkomponente E wurde dem Beispiel 3 von E-A-395 083 gemäß hergestellt.

Beispiele 1–7 und Vergleichsbeispiele 1–4

[0066] In einen Autoklaven von 4 Litern, der mit einem Stickstoffstrom bei 70°C eine Stunde lang ausgespült worden war, wurden 75 ml wasserfreies Hexan, das 760 mg AlEt_3 enthielt, eine Menge von 3-Caren, wie in Tabelle 1 angegeben, und 10 mg feste Katalysatorkomponente, wie in Tabelle 1 angegeben, in einem Propylenfluss bei 30°C eingegeben. Der Autoklav wurde geschlossen. 1,5 NI Wasserstoff wurden hinzugegeben und dann wurden unter Rühren 1,2 kg flüssiges Propylen eingespeist. Die Temperatur wurde im Laufe von fünf Minuten auf 70°C erhöht und die Polymerisation zwei Stunden lang bei dieser Temperatur durchgeführt. Das unreaktierte Propylen wurde abgebrannt und das Polymer gewonnen und unter Vakuum drei Stunden lang bei 70°C getrocknet. Die Polymerisationsergebnisse und Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wurden keine Spuren von (co)polymerisiertem 3-Caren in dem Polymer aufgefunden.

Beispiele 8–9 und Vergleichsbeispiele 5–6

[0067] In einen Autoklaven von 4 Litern, der mit einem Stickstoffstrom bei 70°C eine Stunde lang ausgespült worden war, wurden 75 ml wasserfreies Hexan, das 760 mg AlEt_3 enthielt, eine Menge von 3-Caren und von Dicyclopentylmethoxysilan, wie in Tabelle 2 angegeben, und 10 mg feste Katalysatorkomponente B) in einem Propylenfluss bei 30°C eingegeben. Der Autoklav wurde geschlossen. 1,5 NI Wasserstoff wurden hinzugegeben und dann wurden unter Rühren 1,2 kg flüssiges Propylen eingespeist. Die Temperatur wurde im Laufe von fünf Minuten auf 70°C erhöht und die Polymerisation zwei Stunden lang bei dieser Temperatur durchgeführt. Das unreaktierte Propylen wurde abgebrannt und das Polymer gewonnen und unter Vakuum drei Stunden lang bei 70°C getrocknet. Die Polymerisationsergebnisse und Polymerisationsdaten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Es wurden keine Spuren von (co)polymerisiertem 3-Caren in dem Polymer aufgefunden.

Beispiel 10

[0068] Der gleiche Polymerisationsvorgang wie in den Beispielen 1, 2 und dem Vergleichsbeispiel 2 wurde durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 10,5 g 1-Phenyl-1-cyclohexen statt 3-Caren (0,2% molar) verwendet wurden. Ein Polymer mit einer unlöslichen Xylofraktion von 80,3 Gew.-% wurde erhalten (die Aktivität des Katalysators betrug 18 kg/g Katalysator). Es wurden keine Spuren von (co)polymerisiertem 1-Phenyl-1-cyclohexen in dem Polymer aufgefunden.

Vergleichsbeispiele 7–8

[0069] In einen Reaktor von 250 ml, der mit einem Stickstoffstrom eine Stunde lang bei 70°C ausgespült worden war und 150 ml 1-Octen und 340 mg AlEt₃ enthielt, wurde eine Aufschlämmung von 10 ml wasserfreiem Hexan, 110 mg AlEt₃, 15 mg Katalysator A) und die Menge 3-Caren, die in Tabelle 3 angegeben ist, bei 70°C hineingegeben. Die Polymerisation wurde bei dieser Temperatur vier Stunden lang durchgeführt; dann wurde sie durch Zugabe von 2 ml Methanol zur Reaktionsmischung abgebrochen. Das Polymer wurde durch Ausfällung in einen Überschuss von Methanol gewonnen, mit HCl angesäuert, filtriert und getrocknet. Die Polymerisationsergebnisse und Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Es wurden keine Spuren von (co)polymerisiertem 3-Caren in dem Polymer aufgefunden.

Beispiel 11 und Vergleichsbeispiel 9

[0070] Ein Edelstahlautoklav von 4,0 Litern, der mit einem Magnetrührer, Temperatur-, Druck-Anzeiger, Einspeiselinie für Ethylen, Propan, 1-Buten, Wasserstoff und einer Stahlphiole für das Injizieren von Katalysator ausgestattet war, wurde durch Ausspülen mit reinem Stickstoff bei 70°C 60 Minuten lang gereinigt. Er wurde dann mit Propan gewaschen, auf 75°C erhitzt und schließlich mit 800 g Propan, 1-Buten (150 g), Ethylen (7,0 bar, Partialdruck) und Wasserstoff (2,0 bar, Partialdruck) beaufschlagt. In einen Dreihalskolben von 100 cm³ wurden in folgender Reihenfolge 50 cm³ wasserfreies Hexan, 9,6 cm³ 10 Gew./Vol-% TEAL/Hexanlösung, 3-Caren (wenn es wie in Tabelle 5 angegeben verwendet wurde) und der feste Katalysator E (in der in Tabelle 5 angegebenen Menge) hineingegeben. Sie wurden miteinander vermischt und 10 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt und dann durch die Stahlphiole unter Anwendung eines Stickstoffüberdrucks in den Reaktor eingeführt.

[0071] Unter kontinuierlichem Rühren wurde der Gesamtdruck bei 75°C für 120 Minuten durch Einspeisen von Ethylen konstant gehalten. Zum Schluss wurde der Druck aus dem Reaktor abgelassen und die Temperatur auf 30°C reduziert. Das erhaltene Polymer wurde unter Stickstoffströmung bei 70°C getrocknet und gewogen. Die Menge an gewonnenem Polymer und die charakteristischen Eigenschaften des Polymers sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 1

	Katalysator-Typ	3-Caren g	*3-Care n % molar	Ausbeute kg/g Kat	S. I. Gew.-%	Mmmm %
Beispiel 1	A	2,7	0,07	50	98,2	98,3
Beispiel 2	A	9,13	0,2	25	98,7	98,3
Vergleichsbeispiel 1	A	0	0	70	97,5	96,9
Vergleichsbeispiel 2	A	51,00	1,3	Spuren	n. v.	n. v.
Vergleichsbeispiel 3	A	257,33	6,2	Spuren	n. v.	n. v.
Beispiel 3	B	0,91	0,02	27	91,4	n. v.
Beispiel 4	B	9,12	0,2	25	94,9	93,0
Beispiel 5	B	0,046	0,001	27	80	n. v.
Vergleichsbeispiel 6	C	9,12	0,2	27	97,6	n. v.
Beispiel 6	C	9,12	0,2	27	97,6	n. v.
Beispiel 7	D	9,12	0,2	13	85,2	n. v.

n. v. nicht verfügbar

* es wird auf die gesamte Olefinmenge, die im Reaktor vorliegt, Bezug genommen.

Tabelle 2

	3-Care n g	*3-Care n % molar	Al/Silan-Mol-verhältnis	Ausbeute kg/g Kat	S. I. Gew.-%	Mmmm %
Beispiel 8	0,46	0,01	200	42	98,2	n. v.
Vergleichsbeispiel 5	0	0	200	47	97,5	n. v.
Beispiel 9	0,46	0,01	40	50	98,8	98,5
Vergleichsbeispiel 6	0	0	40	55	98,5	n. v.

n. v. nicht verfügbar

* es wird auf die gesamte Olefinmenge, die im Reaktor vorliegt, Bezug genommen.

Tabelle 3

	3-Caren g	*3-Caren % molar	Ausbeute kg/g Kat	Mmmm %
Vergleichsbeispiel 7	0,37	0,3	2,7	94,0
Vergleichsbeispiel 8	0	0	3	94,2

n. v. nicht verfügbar

* es wird auf die gesamte Olefinmenge, die im Reaktor vorliegt, Bezug genommen.

[0072] Die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen eindeutig, dass die Verwendung geringer Mengen an nichtpolymerisierendem Olefin bei der Polymerisation von 1-Octen die Stereoregularität nicht positiv beeinflusst.

Tabelle 4

Bsp.	Kat	3-Caren	3-Caren *	Ausbeute	Schmelzindex dg/min		1- C4- Gew.-%	D. S. C. Tm°C
					E	F/E		
	mg	Mmoli:	% molar	Kg/gKat				
Verg-bsp 9	15,2	0	0	11,8	15,6	35,6	13,9	122,0
11	24,7	8,8	0,18	10,5	1,7	26,9	6,6	124,4

n. v. nicht verfügbar

* es wird auf die gesamte Olefinmenge, die im Reaktor vorliegt, Bezug genommen.

[0073] Aus den in der Tabelle angegebenen Daten ist klar ersichtlich, dass die Verwendung von 3-Caren zu einem Polymer mit höherer Molmasse (d. h. niedererem Schmelzindexwert) führt.

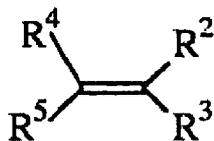
Patentansprüche

1. Verfahren für die (Co)polymerisation von Olefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R ein Methyl- oder ein Ethylradikal ist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems durchgeführt umfassend:

- eine feste Katalysatorkomponente umfassend eine Verbindung von Ti oder V, die keine Metall- π -Bindungen enthält, Mg, Halogen und wahlweise eine Elektronendonatorverbindung;
- eine Al-Alkylverbindung; und
- ein oder mehrere nichtpolymerisierende Olefine in einer Menge im Bereich von 0,0005 Mol-% bis 0,45 Mol-% mit Bezug auf die gesamten im Reaktor vorliegenden Olefine.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Menge an nichtpolymerisierendem Olefin im Bereich von 0,001 Mol-% bis 0,30 Mol-% mit Bezug auf die die gesamten im Reaktor vorliegenden Olefine liegt.

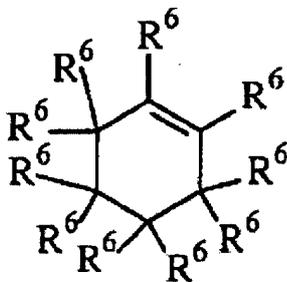
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die nichtpolymerisierenden Olefine folgende Formel (I):



(I)

aufweisen, wobei R², R³, R⁴, R⁵ gleich oder verschieden von einander Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Alkenyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylradikale sind; wahlweise zwei Gruppen von R², R³, R⁴, R⁵ sich unter Bildung eines C₃-C₇-gliedrigen aliphatischen Rings, der wahlweise C₁-C₂₀-Substituenten tragen kann, verknüpfen können, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei Gruppen unter R², R³, R⁴, R⁵, bevorzugt mindestens drei Gruppen unter R², R³, R⁴, R⁵, von einem Wasserstoffatom verschieden sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die nichtpolymerisierenden Olefine folgende Formel (II)



(II)

aufweisen, wobei R⁶ gleich oder verschieden von einander Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Alkenyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylradikale sind; zwei R⁶-Gruppen wahlweise sich unter Bildung eines C₃-C₇-gliedrigen aliphatischen Rings, der wahlweise C₁-C₂₀-Alkylsubstituenten tragen kann, verknüpfen können.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das nichtpolymerisierende Olefin 2,3-Dimethylbuten-2-en, 1-Methylcyclohexen, Beta-Pinen, Limonen, Alpha-Pinen, 2-Caren und 3-Caren ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das nichtpolymerisierende Olefin 3-Caren ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die feste Katalysatorkomponente (a) eine Ti-Verbindung umfasst ausgewählt unter TiCl₄, TiCl₃ oder Ti(OR⁷)_{n-y}X_y, wobei n die Wertigkeit von Titan, y eine Zahl zwischen 1 und n und R⁷ ein Kohlenwasserstoffradikal, das bis zu 15 Kohlenstoffatome enthält, oder eine -COR⁸-Gruppe ist, R⁸ ein Kohlenwasserstoffradikal, das bis zu 15 Kohlenstoffatome enthält, und X ein auf einem Mg-Dihalogenid geträgertes Halogen ist.

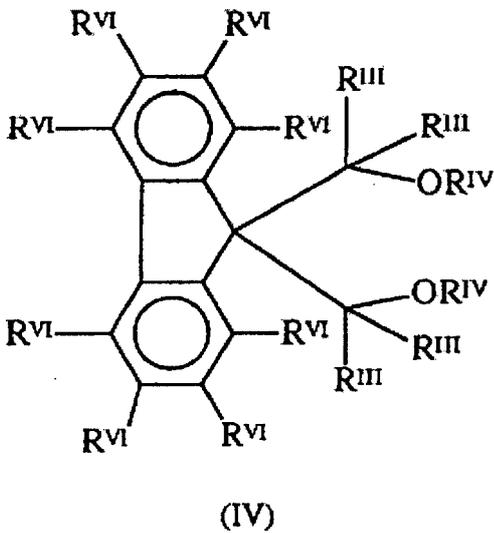
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die feste Katalysatorkomponente (a) des Weiteren einen internen Elektronendonator enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronendonatorverbindung ein Ether, ein Ester, ein Amin oder ein Keton ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronendonatorverbindung unter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylestern von aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren und 1,3-Diethern ausgewählt ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronendonatorverbindung unter Benzoaten, Phthalaten und Succinaten ausgewählt ist.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronendonatorverbindung aus 1,3-Diethern der Formel (IV)



ausgewählt ist, wobei die R^{VI} -Radikale gleich oder verschiedenen Wasserstoff, Halogene, bevorzugt Cl und F, lineare oder verzweigte C_1 - C_{20} -Alkylradikale, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl-, C_6 - C_{20} -Aryl-, C_7 - C_{20} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{20} -Arylalkylradikale sind, die wahlweise ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O, S, P, Si und Halogenen, insbesondere Cl und F als Substitute für Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome oder beide enthalten; die R^{III} -Radikale Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppen sind und die R^{IV} -Radikale C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppen, bevorzugt Methyl sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen