



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 24 093 T2 2006.08.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 196 454 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 24 093.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/18008**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 943 316.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/000687**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **16.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 4/651 (2006.01)**

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/657 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

345082 30.06.1999 US

(73) Patentinhaber:

Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp., Danbury, Conn., US

(74) Vertreter:

Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner, Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

JOB, Charles, Robert, Boundbrook, US

(54) Bezeichnung: **MAGNESIUM/TITAN-ALKOXIDKOMPLEXE UND DARAUS HERGESTELLTE POLYMERISATIONS-KATALYSATOREN**

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

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

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf magnesium- und titanhaltige Olefinpolymerisationsprokatalysatorvorläufer, Prokatalysatoren, die aus diesen Vorläufern hergestellt sind, und ihre Verwendung als Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinmonomeren. Die Vorläuferkomplexe werden hergestellt, indem ein Magnesiumalkoxid und ein Titanalkoxid in Gegenwart eines Unterdrückungsmittels umgesetzt werden, um einen festen Komplex zu bilden. Der feste Komplex kann dann verwendet werden, um einen Prokatalysator zu bilden, indem er mit einem Chlorierungsmittel und optional einem Elektronendonator in Berührung gebracht wird. Der Prokatalysator kann dann zu einem Olefinpolymerisationskatalysator umgewandelt werden, indem er mit einem Cokatalysator und optional einem Selektivitätskontrollmittel in Berührung gebracht wird.

2. Beschreibung von verwandter Technik

[0002] Polymere und Copolymere von niederen α -Olefinen, insbesondere Ethylen, Propylen und Butylen, werden weit verbreitet in der ganzen Welt verwendet. Diese polymeren Produkte sind relativ preiswert herzustellen und sie zeigen eine Vielzahl von kommerziell nützlichen Eigenschaften. Diese Polymere werden am üblichsten in Form von hoch kristallinen Feststoffen verwendet. Während des Polymerisationsverfahrens, ob es in flüssiger Masse, in der Gasphase, in der Aufschlammungsphase oder in irgendeinem anderen üblicherweise verwendeten Verfahren ist, ist es vorteilhaft, dass die Polymerteilchen (und folgerichtig auch die Katalysatorteilchen) von zufriedenstellender Form und Größe sind. Als Beispiel: dichtere Teilchen erlauben höhere stündliche Produktionsraten; kugelförmige Teilchen erlauben höhere Polymerschüttdichte; schmale Teilchengrößenverteilung erlaubt bessere Gasphasenverwirbelung. Übermäßig kleine Katalysator- und Polymerteilchen (üblicherweise als Feinbestandteile bezeichnet) sind auch unerwünscht.

[0003] Wenn Ethylen polymerisiert wird, ist das Verfahren weniger kompliziert als mit höheren Olefinen insofern, als dass der Produkttyp nicht stark durch die Art und Weise beeinflusst wird, in welcher die Ethylenmoleküle sich während der Polymerisation an die wachsende Polymerkette addieren. Das polymere Produkt von Ethylen existiert im Allgemeinen nicht in stereoisomeren Formen. Die einfacheren Katalysatoren, die benötigt werden, um diese Polymerisation zu bewirken, können normalerweise durch direkte Chlorierung eines Katalysatorvorläufers erhalten werden. Wenn die Form des Katalysatorteilchens und somit die Form des resultierenden Polymerteilchens wichtig ist, muss der Katalysatorvorläufer ausreichend robust sein, so dass er den Härten dieses Chlorierungsschritts standhalten kann.

[0004] Wenn Propylen polymerisiert wird, stellt jedoch das Vorhandensein von seitenständigen Methylgruppen an der polymeren Kette eine Möglichkeit von verschiedenen Produkttypen, in Abhängigkeit von der sterischen Regelmäßigkeit, mit welcher sich Propylenmoleküle an die wachsende Kette addieren, bereit. Ein großer Teil, wenn nicht der größte Teil des kommerziellen Polypropylens resultiert aus der stereoregulären Addition von Propylenmolekülen in einer regelmäßigen Kopf-Schwanz-Weise. Die Form von Polymer mit einem wesentlichen Anteil von statistischer Addition von Propyleneinheiten wird ataktisch bezeichnet und diese amorphe Form ist weniger erwünscht. Wenn es in einem wesentlichen Anteil vorhanden ist, muss das ataktische Polymer durch ein Extraktionsverfahren entfernt werden, um ein erwünschteres kristallines Material bereitzustellen.

[0005] Diese Polymere werden typischerweise durch Verwendung eines Polymerisationskatalysators gebildet. Die Aktivität des Katalysators ist insofern wesentlich, als dass je mehr Polymer pro Gewichtseinheit Katalysator erzeugt wird, desto besser. Die frühen Titan-, Chrom- oder Vanadiumkatalysatoren waren von niedriger Aktivität und das Produkt enthielt einen wesentlichen Anteil von Katalysatorrückständen. Diese Rückstände mussten in einer Bemühung, kommerziell zufriedenstellende Eigenschaften zu erzielen, entfernt werden.

[0006] Neuere Olefinpolymerisationskatalysatoren auf Titanbasis sind stereoregulierend und haben ausreichende Aktivität, um Extraktion und Entaschung zu vermeiden. Diese hochaktiven Katalysatoren werden typischerweise über eine mehrstufige Chlorierung eines magnesiumhaltigen Vorläufers in Gegenwart einer Elektronendonatorverbindung hergestellt, um einen festen Prokatalysator zu bilden, der üblicherweise Magnesium-, Titan- und Halogenideinheiten enthält, und sie enthalten zusätzlich einen Cokatalysator (üblicherweise eine Organoaluminiumverbindung) und ein optionales Selektivitätskontrollmittel (SCA) zur Propylenpolymerisation. Der magnesiumhaltige Komplex wird typischerweise als ein "Vorläufer" bezeichnet, die feste titanhaltige Ver-

bindung wird typischerweise als ein "Prokatalysator" bezeichnet, die Organoaluminiumverbindung, ob komplexiert oder nicht, wird üblicherweise als der "Cokatalysator" bezeichnet und die dritte Komponente, der externe Elektronendonator, ob getrennt von oder teilweise oder vollständig mit der Organoaluminiumverbindung komplexiert verwendet, wird als das "Selektivitätskontrollmittel" bezeichnet. Überall in dieser Offenbarung werden diese Begriffe gemäß der zuvor erwähnten Bedeutungen verwendet werden. Wie zuvor muss, wenn die Form des Katalysatorteilchens und somit die Form des resultierenden Polymerteilchens wichtig ist, der Katalysatorvorläufer ausreichend robust sein, so dass er den Härten des mehrstufigen Chlorierungsverfahrens standhalten kann.

[0007] Viele chemische Kombinationen von Prokatalysatoren, Cokatalysatoren und Selektivitätskontrollmitteln sind in der Technik bekannt, um aktive Katalysatoren herzustellen. Durch beträchtliche Erfahrungen jedoch sind bestimmte Materialien von größerem Interesse als andere. Zum Beispiel gibt es eine wesentliche Forschung im Bereich von Prokatalysatoren, die typischerweise eine gewisse chemische Kombination von Magnesium, Titan-tetrachlorid und einem inneren Elektronendonator enthalten. Diese inneren Elektronendonatoren sind üblicherweise sauerstoffhaltige Verbindungen, wie etwa Tetrahydrofuran, und aromatische Ester, wie etwa Ethylbenzoat und Ethyl-p-toluat. Konventionelle Cokatalysatoren enthalten ein Aluminiumtrialkyl, wie etwa Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium, das oft mit einem Teil des Selektivitätskontrollmittels (oder externen Elektronendonators) komplexiert ist, das auch typischerweise ein aromatischer Ester oder ein Organosilan ist. Obwohl Variationen in jeder von diesen Katalysatorkomponenten das Leistungsvermögen des resultierenden Katalysators beeinflussen wird, ist die Komponente, die die größte Möglichkeit zur Modifikation, um größere Katalysatoraktivität zu erzeugen, anzubieten scheint, der Prokatalysator.

[0008] Die Literatur ist voll von Offenbarungen, die sich auf verschiedene bekannte Verfahren zur Herstellung von Prokatalysatoren beziehen. Zum Beispiel beschreiben Kioka et al., U.S.-Patent Nr. 4,330,649, dessen Offenbarung hierin durch Bezugnahme in seiner Gesamtheit eingefügt ist, eine feste Katalysatorkomponente (Prokatalysator), die hergestellt wird, indem eine lösliche Magnesiumverbindung, wie etwa Magnesiumchlorid, mit einem höheren Alkohol in Gegenwart eines Esters erwärmt wird, um eine Lösung herzustellen. Diese Lösung enthält einen "Vorläufer" des Prokatalysators, der dann zu Titan-tetrachlorid und einem Elektronendonator (innerer) gegeben wird, um den Prokatalysator zu bilden. Eine Anzahl von U.S.-Patenten, die für Robert C. Job (und Robert C. Job et al.) erteilt wurden, beschreibt verschiedene Mechanismen zur Herstellung von magnesiumhaltigen, titanhaltigen Verbindungen, die als Vorläufer für die Herstellung von Prokatalysatoren brauchbar sind, die letztendlich bei der Herstellung von Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen brauchbar sind. Zum Beispiel offenbaren U.S.-Patente Nrn. 5,034,361; 5,082,907; 5,151,399; 5,229,342; 5,106,806; 5,146,028; 5,066,737; 5,124,298 und 5,077,357, deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit eingefügt ist, verschiedene Prokatalysatorvorläufer. U.S.-Patent Nr. 5,034,361 offenbart das Auflösen eines Magnesiumalkoxids in einem Alkanollösungsmittel durch Wechselwirkung der Magnesiumalkoxidverbindung und bestimmten sauren Stoffen. Dieses Magnesiumalkoxid kann dann entweder direkt als ein magnesiumhaltiger Katalysatorvorläufer verwendet werden oder kann mit verschiedenen Titanverbindungen umgesetzt werden, um einen magnesium- und titanhaltigen Katalysatorvorläufer herzustellen.

[0009] U.S.-Patente Nrn. 5,082,907; 5,171,399; 5,229,342; 5,106,806; 5,146,028; 5,066,737; 5,124,298 und 5,077,357 offenbaren verschiedene magnesium- und titanhaltige Katalysatorvorläufer, einige von ihnen werden durch Verwendung des zuvor erwähnten Magnesiumalkoxids als Ausgangsmaterial hergestellt. Diese Vorläufer sind keine aktiven Polymerisationskatalysatoren und sie enthalten keine wirksame Menge eines Elektronendonators. Vielmehr werden die Vorläufer als Ausgangsstoffe in einer nachfolgenden Umwandlung zu einem aktiven Prokatalysator verwendet. Magnesium- und titanhaltige Prokatalysatoren werden entweder durch direkte Chlorierung des magnesium- und titanhaltigen Vorläufers oder durch Umsetzen des magnesium- und titanhaltigen Vorläufers mit einem tetravalenten Titanhalogenid, einem optionalen Kohlenwasserstoff und einem optionalen Elektronendonator gebildet. Der resultierende Prokatalysatorfeststoff wird dann von der Reaktionsaufschlämmung abgetrennt (durch Filtration, Ausfällung, Kristallisation und ähnliches). Diese Prokatalysatoren werden dann durch Reaktion mit zum Beispiel einer Organoaluminiumverbindung und einem Selektivitätskontrollmittel zu Polymerisationskatalysatoren umgewandelt. U.S.-Patente Nrn. 5,122,494 und 5,371,157 offenbaren Behandlung dieser verschiedenen magnesium- und titanhaltigen Katalysatorvorläufer mit Ethylaluminiumdichlorid oder Diethylaluminiumchlorid als Chlorierungsmittel, um Prokatalysatoren zu erhalten. Diese Prokatalysatoren werden dann durch Reaktion mit zum Beispiel einer Organoaluminiumverbindung und einem Selektivitätskontrollmittel zu Polymerisationskatalysatoren umgewandelt.

[0010] Wenn Magnesiumalkoxide, wie etwa Magnesiummethoxid, als Ausgangsstoffe verwendet werden, um den Prokatalysatorvorläufer zu bilden, wird üblicherweise ein Unterdrückungsmittel benötigt, um das polymere Magnesiummethoxid aufzubrechen und seine Reaktion mit den anderen Komponenten zu ermöglichen. Wie in

U.S.-Patenten Nrn. 5,124,298 und 5,077,357 offenbart, wird der Vorläufer hergestellt, indem Chlorbenzol als Lösungsmittel und o-Cresol als Unterdrückungsmittel verwendet werden, um das polymere Magnesiummethoxid chemisch aufzubrechen. Abgesehen davon, dass sie physiologisch irritierend sind, bleiben kleine Mengen von o-Cresol (1 bis 3%) in dem Vorläuferprodukt und verbleiben, wenn sie nicht effizient durch Katalysatorherstellungsstufen ausgewaschen werden, als ein Polymerisationskatalysatorgift. Es ist erwünscht, gutartigere Unterdrückungsmittel zu finden, die weder für die, die den Katalysator herstellen, irritierend sind, noch die Polymerisationskatalysatoren vergiften. Ferner ist es im Hinblick auf Umweltschutzbestimmungen erwünscht, Fällungsmetathesevorgehensweisen zu entwickeln, die Lösungsmittel, die keine chlorierten und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffe sind, verwenden werden.

[0011] Zusätzlich zu Unterdrückungsmitteln, die in den zuvor erwähnten Patenten von Job beschrieben sind und die die physiologisch irritierenden phenolischen Verbindungen, wie etwa p-Cresol, 3-Methoxyphenol, 4-Dimethylaminophenol usw. umfassen, ist von bestimmten Mitteln bekannt, dass sie Magnesiumalkoxide, wie etwa Magnesiummethoxid, lösen, aber diese Mittel werden typischerweise in sehr großem Überschuss eingesetzt und üblicherweise in Gegenwart von aliphatischen, aromatischen und/oder halogenierten Kohlenwasserstofflösungsmitteln.

[0012] Andere Mechanismen sind in der Technik bekannt, um Magnesiumalkoxide aufzulösen, aber diese Methoden stellen oft einfach einen Magnesiumhalogenidträger her, auf dem eine Titanverbindung gestützt wird, um einen Prokatalysator zu bilden, und dabei sind wesentliche Mengen von Titanhalogenid während der Herstellung des Prokatalysators erforderlich. Außerdem beschreiben viele Methoden, dass die Verwendung von borathaltigen Lösungsvermittlern das gesamte Magnesiumalkoxid auflösen, so dass die Reaktion der Magnesiumverbindung in flüssiger Phase stattfindet. Dieses Verfahren wird verkompliziert, indem es ein Fällungsmittel erfordert, um das feste Produkt auszufällen, und ist teuer und ineffizient, da einige der Rohstoffe aufgrund der Auflösung verloren gehen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0013] Deshalb besteht ein Bedarf, einen Prokatalysatorvorläufer zu entwickeln, der zu einem Olefinpolymerisationskatalysator umgewandelt werden kann, der fähig ist, Polymere in hoher Ausbeute, mit niedrigem Feinstoffgehalt, verbesserter mittlerer Teilchengröße und erhöhter Schüttdichte zu erzeugen. Es besteht auch eine Notwendigkeit, ein Verfahren bereitzustellen, einen im Wesentlichen kugelförmigen Prokatalysatorvorläufer mit verbesserter Morphologie herzustellen, der nicht die Verwendung von schädlichen Lösungsmitteln und irritierenden Unterdrückungsmitteln beinhaltet. Außerdem besteht ein Bedarf, ein Verfahren zur Herstellung eines Prokatalysatorvorläufers zu entwickeln, das einen Vorläufer erzeugt, der nicht einmal Spuren Mengen von Katalysatorgift, wie etwa o-Cresol und ähnliche, enthält.

[0014] Es besteht auch Bedarf, einen Prokatalysatorvorläufer zu entwickeln, der bereits vor Bildung des Prokatalysators ein katalytisch aktives Metall enthält und somit mit wesentlich weniger aktiven metallhaltigen Spezies (d. h. tetravalentem Titanhalogenid) während der Herstellung der festen Prokatalysatorkomponente in Berührung gebracht werden kann. Es besteht auch ein Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung eines Prokatalysatorvorläufers, das nicht die Verwendung eines Fällungsmittels erfordert, um den magnesiumhaltigen Vorläufer auszufällen, da die Magnesiumverbindungen zu keiner Zeit während des Verfahrens vollständig aufgelöst sind.

[0015] Gemäß diesen und anderen Merkmalen der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymerisationsprokatalysatorvorläufers bereitgestellt, das umfasst:

In-Berührung-Bringen eines Magnesiumalkoxids und eines Titanalkoxids in Gegenwart eines Alkohols und eines Unterdrückungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HCHO, CO₂, B(OEt)₃, SO₂, Al(OEt)₃, Si(OR)₄, R'Si(OR)₃, P(OR)₃ und Verbindungen, die ein Anion entsprechend der Formel CO₃⁻, Br⁻ oder (O₂COEt)⁻ aufweisen, wobei dieses R und R' jeweils unabhängig voneinander eine Hydrocarbylgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen darstellen, in einer Menge, die kleiner ist als die, die benötigt wird, um das Magnesiumalkoxid vollständig zu lösen, wobei diese Menge von 0,01 bis 0,15 mol pro mol Magnesiumalkoxid reicht, und

Abtrennen der resultierenden Verbindung von der Aufschlämmung.

[0016] Gemäß einem zusätzlichen Merkmal der vorliegenden Erfindung wird ein Prokatalysatorvorläufer bereitgestellt, der durch das oben beschriebene Verfahren hergestellt wird, der keine physiologisch irritierenden Chemikalien und/oder Katalysatorgifte enthält, wobei der Vorläufer ein aktives Titanmetall enthält und verbesserte Morphologie im Vergleich zu konventionellen Prokatalysatorvorläufern hat. Gemäß noch einem anderen

Merkmal der Erfindung wird ein Prokatalysator bereitgestellt, der durch Umsetzen des oben erwähnten Vorläufers mit einem geeigneten Halogenierungsmittel und einem optionalen Elektronendonator hergestellt wird, wobei der Prokatalysator, wenn er zu einem Katalysator umgewandelt und verwendet wird, um mindestens ein Olefin zu polymerisieren, verbesserte katalytische Aktivität aufweist und Polymer mit schmalere Teilchengrößenverteilung und weniger Feinbestandteilen im Vergleich zu konventionellen magnesium- und titanhaltigen Prokatalysatoren liefert.

[0017] Die Erfindung stellt auch einen hochaktiven Olefinpolymerisationsprokatalysator bereit, der enthält: (i) den Prokatalysatorvorläufer, der Magnesium und Titan enthält, wie oben beschrieben; (ii) einen Elektronendonator; (iii) ein Halogenid von tetravalentem Titan und (iv) optional einen Kohlenwasserstoff. Die Erfindung stellt außerdem einen hochaktiven Olefinpolymerisationskatalysator bereit, der enthält: (i) den oben beschriebenen Prokatalysator; (ii) einen Organoaluminiumcokatalysator und (iii) ein Selektivitätskontrollmittel. Die Erfindung stellt auch Verfahren zur Herstellung von jedem der oben beschriebenen Vorläufern, Prokatalysatoren und Katalysatoren bereit. Außerdem stellt die Erfindung Verfahren zur Polymerisation von Olefinen (Homopolymeren, Copolymeren, Terpolymeren, usw.) durch In-Berührung-Bringen eines Olefinmonomers (oder von Olefinmonomeren) mit dem oben beschriebenen hochaktiven Olefinpolymerisationskatalysator bereit.

[0018] Diese und andere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden den Fachleuten ohne weiteres beim Lesen der detaillierten Beschreibung, die folgt, ersichtlich.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0019] Überall in dieser Beschreibung bedeutet der Ausdruck "Unterdrückungsmittel" ("clipping agent") eine Spezies, die fähig ist, beim Aufbrechen eines polymeren Magnesiumalkoxids zu helfen. Speziell umfassen Unterdrückungsmittel: (i) solche Spezies, die im großen Überschuss fähig sind, Magnesiumalkoxide aufzulösen, (ii) große Anionen und (iii) solche, die verhindern, dass Magnesiumalkoxide polymerisieren.

[0020] Überall in dieser Beschreibung bedeutet der Begriff "Vorläufer" und der Begriff "Prokatalysatorvorläufer" ein festes Material, das Magnesium und Titan, aber keinen Elektronendonator enthält und das zu einem "Prokatalysator" (unten definiert) umgewandelt werden kann, indem es mit einem Halogenierungsmittel, wie etwa Alkylaluminiumhalogenid oder tetravalentem Titanhalogenid (vorzugsweise TiCl_4) und optional einem Elektronendonator in Berührung gebracht wird. Überall in dieser Beschreibung bedeutet der Begriff "Prokatalysator" ein festes Material, das eine aktive Katalysatorkomponente ist und das zu einem Polymerisationskatalysator umgewandelt werden kann, indem es mit einer Organoaluminiumverbindung (vorzugsweise Triethylaluminium (TEAL)) und einem optionalen externen Donor oder Selektivitätskontrollmittel in Berührung gebracht wird.

[0021] Die Erfindung bezieht sich auf die Bildung eines magnesium- und titanhaltigen Alkoxidkomplexes, der ein Vorläufer einer Prokatalysatorkomponente eines hochaktiven Olefinpolymerisationskatalysators ist. Dieser Komplex wird erzeugt, indem ein Magnesiumalkoxid, ein Titanalkoxid, ein Unterdrückungsmittel und ein Alkohol in Berührung gebracht werden. Vorzugsweise fällt der Komplex als granuläres Produkt aus der Mischung gleichzeitig mit der Auflösung des Ausgangsmagnesiumalkoxids aus, so dass ein Stoff mit einheitlicher chemischer Zusammensetzung gebildet wird. Innerhalb des Bereichs der Stöchiometrien, die in der vorliegenden Erfindung umrissen werden, werden im Wesentlichen kugelförmige magnesium- und titanhaltige Vorläuferteilchen gebildet. Der Ausdruck "im Wesentlichen kugelförmig" bedeutet Teilchen, bei denen die regelmäßige geometrische Form, die das Teilchen mit einem Minimum an freiem Raum umgeben würde, eine Kugel ist. Somit reichen die Teilchen von solchen, die bei mikroskopischer Untersuchung glatte Kugeln zu sein scheinen, bis zu solchen, die kugelförmig aussehen, die aber raue Oberflächen haben, bis zu solchen, die kristalline Klumpen zu haben scheinen, die aus einer kugelförmigen Oberfläche hervorstehen. Obwohl es für den Grundbetrieb des Verfahrens nicht entscheidend ist, kann der Alkohol aus dem System durch Verdampfen entfernt werden, um Ausfällung von zusätzlichen kleinen Mengen von Komplex, der in Lösung verbleiben mag, zu bewirken.

[0022] Die Vorläuferteilchen können dann von der Mischung durch Filtration und ähnliches abgetrennt, getrocknet und dann verwendet werden, um durch Kontakt mit einem Halogenierungsmittel und optional einem inneren Elektronendonator einen Polymerisationsprokatalysator zu bilden. Da der Vorläufer bereits aktive Metallspezies enthält, ist es nicht notwendig, dass das Halogenierungsmittel ein Übergangsmetallhalogenid ist. Vorzugsweise wird der Vorläufer mit einem Halogenierungsmittel (z.B. Ethylaluminiumdichlorid oder Diethylaluminiumchlorid oder Titan-tetrachlorid) in einer Menge in Berührung gebracht, so dass die Äquivalente von zur Verfügung stehendem Halogenid das etwa 2- bis 4fache der Summe des 2fachen der Magnesiumsäquivalente + des 4fachen der Titanäquivalente, festgestellt durch Elementaranalyse, die in dem Vorläufer enthalten sind, be-

tragen. Dieser Prokatalysator kann dann mit einem Cokatalysator und einem optionalen Selektivitätskontrollmittel (oder externem Elektronendonator) in Berührung gebracht werden, um einen Olefinpolymerisationskatalysator bereitzustellen.

[0023] Jedes Magnesiumalkoxid kann in der vorliegenden Erfindung als Ausgangsstoff für den magnesium- und titanhaltigen Vorläufer verwendet werden. Vorzugsweise ist das Magnesiumalkoxid ein Magnesiumdialkoxid, wobei jedes Alkoxid gleich oder unterschiedlich sein kann und wobei jedes Alkoxid irgendetwas von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 1 bis 5 und am meisten bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält.

[0024] Jedes Titanalkoxid kann in der vorliegenden Erfindung als Ausgangsstoff für den magnesium- und titanhaltigen Vorläufer verwendet werden. Vorzugsweise ist das Titanalkoxid ein Titantetraalkoxid, wobei jedes Alkoxid gleich oder unterschiedlich sein kann und wobei jedes Alkoxid irgendetwas von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 1 bis 5 und am meisten bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält. Wenn andere Titanspezies während der Bildung des Vorläufers zugegeben werden (z.B. TiCl_4), dann ist die Gesamtmenge an Titanverbindungen, die verwendet werden, vorzugsweise viel kleiner als die Menge, die benötigt würde, um das Magnesiumalkoxid vollständig aufzulösen. Es ist bevorzugt, irgendetwas zwischen 0,133 mol bis etwa 0,67 mol Titanverbindung (1 mol Titanverbindung bedeutet 1 mol der gesamten Titanspezies) pro mol Magnesiumverbindung (1 mol Magnesiumverbindung bedeutet 1 mol der gesamten Magnesiumspezies) zu verwenden. Bevorzugter wird irgendetwas von etwa 0,2 mol bis etwa 0,5 mol und am meisten bevorzugt von etwa 0,27 mol bis etwa 0,4 mol Titanverbindung pro mol Magnesiumverbindung verwendet.

[0025] Die Alkoxideinheiten innerhalb eines jeden Reaktanten können gleich oder unterschiedlich sein und die Alkoxideinheiten des einen Reaktanten können zu den Alkoxideinheiten des anderen Reaktanten gleich oder unterschiedlich sein. Obwohl Alkoxideinheiten, wie etwa Methoxid, Ethoxid, Propoxid, i-Propoxid, n-Butoxid brauchbar sind, sind die bevorzugten Alkoxidgruppen Methoxid und Ethoxid und die am meisten bevorzugte Alkoxidgruppe ist Ethoxid. Zu Teil aus Gründen der Produktreinheit und der Leichtigkeit der Handhabung ist es bevorzugt, dass alle Alkoxidgruppen Ethoxid sind.

[0026] Unterdrückungsmittel, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen Spezies, die in großen Mengen das Magnesiumalkoxid auflösen werden, große Anionen und Spezies, die verhindern, dass das Magnesiumalkoxid polymerisiert. Die Unterdrückungsmittel sind ausgewählt aus HCHO , CO_2 , $\text{B}(\text{OEt})_3$, SO_2 , $\text{Al}(\text{OEt})_3$, $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$ und Verbindungen, die ein Anion entsprechend der Formel CO_3^- , Br^- oder $(\text{O}_2\text{COEt})^-$ enthalten. In den obigen Verbindungen stellen R und R' Kohlenwasserstoffgruppen, vorzugsweise Alkylgruppen, mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen dar und vorzugsweise sind R und R' gleich oder unterschiedlich und sind Methyl oder Ethyl.

[0027] Das Unterdrückungsmittel wird in einer Menge verwendet, die kleiner ist als die, die benötigt wird, um das Magnesiumalkoxid vollständig aufzulösen, wobei diese Menge von etwa 0,01 mol bis etwa 0,15 mol und am meisten bevorzugt von etwa 0,03 mol bis etwa 0,15 mol pro mol Magnesiumverbindung reicht. Wenn ein Boratester als Unterdrückungsmittel verwendet wird, dann kann wesentlich weniger Unterdrückungsmittel verwendet werden, vorzugsweise in der Größenordnung von weniger als 0,09 mol Unterdrückungsmittel pro mol Titanverbindung.

[0028] Jeder Alkohol oder Mischung von Alkoholen kann verwendet werden, um den magnesium- und titanhaltigen Vorläufer herzustellen. Vorzugsweise ist der Alkohol ein aliphatischer Alkohol und am bevorzugt ist der Alkohol ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Butanol, Propanol, i-Propylalkohol, n-Butylalkohol, n-Propylalkohol und Mischungen davon. Am meisten bevorzugt ist der Alkohol Ethanol, Butanol oder eine Mischung davon.

[0029] Die vorzuziehenden relativen molaren Mengen von reagierenden Bestandteilen, die verwendet werden, um den magnesium- und titanhaltigen Vorläufer der vorliegenden Erfindung zu bilden, werden besser geeignet durch die folgende Formel dargestellt:

$\{a\text{Mg}(\text{OR})_2 + b\text{MgCl}_2 + c\text{MgX}_p\text{Y}_q\}$	$a + b + c = 3$
+	R, R', R'' = 1 bis 10 Kohlenstoffrest oder Mischung
	X = Halogenid oder Alkoxid
$\{d\text{Ti}(\text{OR}')_4 + e\text{TiCl}_4 + f\text{TiZ}_4\}$	Y = Halogenid oder Alkoxid oder Unterdrückeranion
+	$0,4 < d + e + f < 2$
gUnterdrücker	$0,8 < d + e + f < 1,2$ ist bevorzugt
+	Z = Halogenid, Alkoxid, Amid oder Mischung
hR''OH	$0,1 < g < 0,4$ ist bevorzugt
	R''OH ist ein einzelner Alkohol oder eine Mischung
	$0,5 < h < 8$

[0030] Die magnesiumhaltigen Komponenten werden vorzugsweise zuerst in einem geeigneten Lösungsmittel aufgeschlämmt. Jedes nicht reaktive Lösungsmittel, das fähig ist, die Magnesiumkomponenten aufzuschlämmen, kann in der Erfindung verwendet werden. Geeignete Lösungsmittel umfassen Pentan, Octan, Decalin (Decahydronaphthalin), Benzol, Toluol, Xylol, Alkylbenzole, Methylenchlorid, Methylenbromid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, 1,2-Dibromethan, 1,1,2-Trichlorethan, Trichlorcyclohexan, Dichlorfluormethan und Tetrachloroctan, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol, Kohlenstofftetrachlorid und 1,1,2-Trichlorethan. Der aromatische Halogenkohlenwasserstoff Chlorbenzol ist besonders bevorzugt.

[0031] Nach Aufschlämmen der Magnesiumkomponenten in einem geeigneten Lösungsmittel können die Titankomponenten unter Rühren zugegeben werden, gefolgt von der Zugabe von Alkohol. Die spezielle Reihenfolge der Magnesium-, Titan- und Alkoholkomponenten ist nicht entscheidend. Titantetrachlorid und andere titanhaltige Komponenten können dann zu der Mischung gegeben werden oder können anfangs zugegeben werden, um die magnesiumhaltigen Komponenten aufzuschlämmen.

[0032] Nach In-Berührung-Bringen aller Komponenten kann die Mischung dann auf irgendeine Temperatur von etwa 50°C bis etwa 120°C durch irgendeine geeignete Heizvorrichtung erwärmt werden. Die Komponenten werden bei dieser erhöhten Temperatur für etwa 5 min bis zu etwa 3 h, vorzugsweise von etwa 25 min bis zu 2 h und am meisten bevorzugt von etwa 45 min bis zu 1 1/2 h vermischt, wobei diese Zeit durch das Verschwinden des ursprünglichen Magnesiumalkoxidreaktanten (so dass höchstens nur ein paar Granalien in der Lösung verbleiben) und die Bildung einer homogenen Aufschlämmung zu bestimmen ist. In vielen Fällen wird die Aufschlämmung transluzent bis sogar klar erscheinen. Die Fachleute sind fähig, unter Verwendung der hierin bereitgestellten Richtlinien zu bestimmen, wann der ursprüngliche Magnesiumalkoxidreaktant verschwunden ist und/oder wann eine homogene Aufschlämmung gebildet worden ist.

[0033] Nach Bilden der homogenen Aufschlämmung wird der Alkohol dann vorzugsweise von der Lösung durch Erwärmen der Lösung bei Temperaturen oberhalb von 100°C und/oder Hindurchführen von Stickstoff über die Lösung entfernt. Entfernung von Alkohol ermöglicht die Ausfällung von zusätzlichem magnesium- und titanhaltigen Komplex, der eventuell in Lösung gelöst bleiben kann (d. h. festes Vorläufermaterial), und resultiert in erhöhter Ausbeute an Produkt. Der feste Komplex kann dann von der Reaktionsmischung durch übliche Maßnahmen entfernt werden.

[0034] Vorzugsweise werden die festen Vorläufermaterialien von der Reaktionsmischung durch irgendeine geeignete Maßnahme, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Dekantieren, Filtration, Zentrifugation und ähnliche, entfernt. Bevorzugter wird das feste Material abfiltriert, am meisten bevorzugt unter der treibenden Kraft von Druck und/oder Temperatur. Die abfiltrierten Feststoffe können dann mindestens einmal mit einem oder mehreren Lösungsmitteln, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Monochlorbenzol, Toluol, Xylol, Isopentan, Isooctan und ähnliche, gewaschen werden. Nach Abtrennung von der Mischung (oder Mutterlauge und nachfolgenden Waschlösungen) wird der fest Prokatalysatorvorläufer vorzugsweise getrocknet. Trocknen wird typischerweise durch Zufuhr von trockenem, feuchtigkeitsfreiem Einlassstickstoff bei einer Temperatur von etwa 25°C bis etwa 45°C für irgendeine Zeit von etwa 10 min bis zu etwa 10 h durchgeführt und dabei resultiert ein Produkt, das im Wesentlichen trocken ist. Höhere Temperaturen in der Größenordnung von etwa 50°C bis etwa 150°C können verwendet werden, um den Vorläufer in kürzeren Zeiträumen zu trocknen.

[0035] Irgendein Mechanismus kann verwendet werden, um das Trocknen der vorliegenden Erfindung durchzuführen. Zum Beispiel könnte der Filterkuchen durch Strömenlassen eines erwärmten Inertgasstroms durch den Kuchen für den oben beschriebenen Zeitraum getrocknet werden. Alternativ könnte der Filterkuchen von dem Filter entfernt werden und dann nachfolgend in einer konventionellen Trockenvorrichtung unter Verwendung von direkter, indirekter, Infrarot-, Strahlungs- oder dielektrischer Wärme getrocknet werden. Jede Vorrich-

tung, die fähig ist, Feststoffe bei Temperaturen oberhalb von 25°C zu trocknen, kann gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Besonders bevorzugte Trockenapparate umfassen, sind aber nicht beschränkt auf direkte kontinuierliche Trockner, kontinuierliche Bahntrockner, pneumatische Fördertrockner, Rotationstrockner, Sprühtrockner, Umlufttrockner, Tunneltrockner, Fließbettrockner, Umluftchargetrockner, Horden- und Kammertrockner, Zylindertrockner, Spiralbandtrockner, Trommeltrockner, Dampfröhrrotationstrockner, Schwinghordentrockner, gerührte Trockenpfannen, Gefriertrockner, Vakuumrotationstrockner und Vakuumhordentrockner. Am meisten bevorzugt wird das feste Vorläufermaterial in einem kombinierten Ein- oder Mehrblattfilter und -trockner getrocknet. Die Fachleute sind fähig, einen geeigneten Trockner und ein geeignetes Trockenprotokoll zu gestalten, um Trocknung des Vorläufers gemäß der vorliegenden Erfindung zu bewirken.

[0036] Der Vorläufer der vorliegenden Erfindung kann dann unmittelbar durch irgendeine geeignete Maßnahme, die in der Technik bekannt ist und unten beschrieben ist, in einen Prokatalysator umgewandelt werden, oder er kann zur späteren Verwendung oder zum Transport zu einer Einrichtung, die fähig ist, den Vorläufer in einen Prokatalysator umzuwandeln, gelagert werden. Nach Trocknen kann das feste Vorläufermaterial durch irgendwelche geeigneten Mittel zur Verarbeitung auf der Austrittsseite entnommen werden.

[0037] Umwandlung des getrockneten Prokatalysatorvorläufers zu einem Prokatalysator kann in irgendeiner geeigneten Art und Weise bewerkstelligt werden. Zum Beispiel können die getrockneten Vorläufer der Erfindung durch Reaktion mit einem tetravalenten Titanhalogenid, einem optionalen Kohlenwasserstoff oder Halogenkohlenwasserstoff und einem Elektronendonator zu Polymerisationskatalysatoren umgewandelt werden. Das tetravalente Titanhalogenid ist geeigneterweise ein Aryloxy- oder Alkoxydi- oder -trihalogenid, wie etwa Diethoxytitandichlorid, Dihexyloxytitandibromid oder Diisopropoxytitanchlorid, oder das tetravalente Titanhalogenid ist ein Titan-tetrahalogenid, wie etwa Titan-tetrachlorid oder Titan-tetrabromid. Ein Titan-tetrahalogenid ist als das tetravalente Titanhalogenid bevorzugt und besonders bevorzugt ist Titan-tetrachlorid. Geeignete Vorgehensweisen zur Herstellung des Prokatalysators sind in den zuvor erwähnten Patenten U.S. 5,124,298 und US 5,132,263 beschrieben.

[0038] Da der magnesium- und titanhaltige Vorläufer bereits ein aktives Metall enthält, ist die Reaktion mit dem oben erwähnten tetravalenten Titanhalogenid für die Herstellung eines aktiven Prokatalysators nicht essentiell. Stattdessen kann Halogenierung durch irgendeine von verschiedenen Maßnahmen, die in der Technik bekannt sind, durchgeführt werden. Diese umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Behandlung des Vorläufers mit SiCl_4 , $\text{R}_x\text{AlCl}_{3-x}$, BCl_3 und ähnlichen. Geeignete Vorgehensweisen zur Herstellung des Prokatalysators unter Verwendung von Alkylaluminiumhalogeniden sind in den zuvor erwähnten Patenten U.S. 5,122,494 und U.S. 5,371,157 beschrieben.

[0039] Jeder Elektronendonator kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, so lange er fähig ist, den Vorläufer in einen Prokatalysator umzuwandeln. Geeignete Elektronendonatoren sind solche Elektronendonatoren, die frei von aktiven Wasserstoffen sind, die üblicherweise bei der Bildung von Prokatalysatoren auf Titanbasis eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Elektronendonatoren umfassen Ether, Ester, Amine, Imine, Nitrile, Phosphine, Stibine, Dialkoxybenzole und Arsine. Die bevorzugteren Elektronendonatoren jedoch umfassen Ester und Ether, insbesondere Alkylester von aromatischen Monocarbon- oder Dicarbonsäuren und insbesondere aliphatische oder cyclische Ether. Beispiele für solche Elektronendonatoren sind Methylbenzoat, Ethylbenzoat, Ethyl-p-ethoxybenzoat, 1,2-Dialkoxybenzole, Ethyl-p-methylbenzoat, Diethylphthalat, Dimethylnaphthalindicarboxylat, Diisobutylphthalat, Diisopropylterephthalat, Diethylether und Tetrahydrofuran. Der Elektronendonator ist eine einzelne Verbindung oder eine Mischung von Verbindungen, aber vorzugsweise ist der Elektronendonator eine einzelne Verbindung. Von den bevorzugten Elektronendonatoren sind Ethylbenzoat, 1,2-Dialkoxybenzole und Diisobutylphthalat besonders bevorzugt.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Mischung aus Prokatalysatorvorläufer, tetravalentem Titanhalogenid, Elektronendonator und Halogenkohlenwasserstoff bei einer erhöhten Temperatur, zum Beispiel einer Temperatur von bis zu etwa 150°C gehalten. Beste Ergebnisse werden erzielt, wenn die Stoffe zu Beginn bei oder ungefähr bei Umgebungstemperatur in Berührung gebracht und dann erwärmt werden. Ausreichend tetravalentes Titanhalogenid wird bereitgestellt, um mindestens einen Teil und vorzugsweise mindestens einen wesentlichen Teil der Alkoxideinheiten des Prokatalysatorvorläufers zu Halogenidgruppen umzuwandeln. Dieser Ersatz wird in einer oder Kontakvorgängen durchgeführt, wobei jeder von diesen über einen Zeitraum, der von ein paar Minuten bis zu ein paar Stunden reicht, durchgeführt wird, und es ist bevorzugt, dass Halogenkohlenwasserstoff während eines jeden In-Berührung-Bringens vorhanden ist. Ausreichend Elektronendonator wird üblicherweise bereitgestellt, so dass das Molverhältnis von Elektronendonator zu dem Magnesium, das in dem festen Prokatalysator vorhanden ist, von etwa 0,01:1 bis etwa 1:1, vorzugsweise von etwa 0,05:1 bis etwa 0,5:1 reicht. Der letzte Waschgang mit leichtem Kohlenwasserstoff erzeugt einen Prokatalysator, der fest und

granulär ist und, wenn er getrocknet ist, lagerstabil ist, vorausgesetzt, dass Sauerstoff und Verbindungen mit aktivem Wasserstoff ausgeschlossen sind. Alternativ wird der Prokatalysator wie aus dem Kohlenwasserstoffwaschgang erhalten ohne die Notwendigkeit zur Trocknung verwendet. Der so hergestellte Prokatalysator wird bei der Herstellung eines Olefinpolymerisationskatalysators durch In-Berührung-Bringen des Prokatalysators mit einem Cokatalysator und einem Selektivitätskontrollmittel eingesetzt.

[0041] Der magnesium- und titanhaltige Prokatalysator dient als eine Komponente eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, wo er mit einem Cokatalysator und optional einem Selektivitätskontrollmittel in Berührung gebracht wird. Die Cokatalysatorkomponente, die in dem Ziegler-Natta-Katalysatorsystem eingesetzt wird, kann aus irgendeinem der bekannten Aktivatoren für Olefinpolymerisationskatalysatorsysteme, die ein Titanhalogenid einsetzen, ausgewählt werden, aber Organoaluminiumverbindungen sind bevorzugt. Veranschaulichende Organoaluminiumcokatalysatoren umfassen Trialkylaluminiumverbindungen, Alkylaluminiumalkoxidverbindungen, Alkylaluminooxanverbindungen und Alkylaluminiumhalogenidverbindungen, in welchen jedes Alkyl unabhängig voneinander 2 bis einschließlich 6 Kohlenstoffatome hat. Die bevorzugten Organoaluminiumcokatalysatoren sind halogenidfrei und besonders bevorzugt sind die Trialkylaluminiumverbindungen. Solche geeigneten Organoaluminiumcokatalysatoren umfassen Verbindungen mit der Formel $Al(R''')_d X_e H_f$, worin X gleich F, Cl, Br, I oder OR'''' ist, R''' und R'''' gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen sind, wobei die Reste gleich oder unterschiedlich sein können und, falls gewünscht, mit irgendeinem Substituenten substituiert sein können, der unter den Reaktionsbedingungen, die während der Polymerisation angewandt werden, inert ist, d gleich 1 bis 3 ist, e gleich 0 bis 2 ist, f gleich 0 oder 1 ist und $d + e + f = 3$ ist. Solche Cokatalysatoren können einzeln oder in Kombination verwendet werden und umfassen Verbindungen, wie etwa $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(i-C_4H_9)_2H$, $Al(C_6H_{13})_3$ und $Al(C_8H_{17})_3$.

[0042] Bevorzugte Organoaluminiumcokatalysatoren sind Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Triisobutylaluminium und Diethylhexylaluminium. Triethylaluminium ist ein bevorzugter Trialkylaluminiumcokatalysator. Der Organoaluminiumcokatalysator wird während der Bildung des Olefinpolymerisationskatalysators vorzugsweise in einem Molverhältnis von Aluminium zu Titan des Prokatalysators von etwa 1:1 bis etwa 150:1, aber bevorzugter in einem Molverhältnis von etwa 10:1 bis etwa 100:1 eingesetzt.

[0043] Die letzte Komponente des Ziegler-Natta-Katalysatorsystems ist das optionale Selektivitätskontrollmittel (SCA) oder externer Elektronendonator. Typische SCAs sind solche, die üblicherweise in Verbindung mit Prokatalysatoren auf Titanbasis und Organoaluminiumcokatalysatoren eingesetzt werden. Beispielhaft für geeignete Selektivitätskontrollmittel sind solche Klassen von Elektronendonatoren, die bei der Prokatalysatorherstellung wie oben beschrieben eingesetzt werden, ebenso wie Organosilanverbindungen, einschließlich Alkylalkoxysilanen und Arylalkoxysilanen. Besonders geeignete Siliciumverbindungen der Erfindung enthalten mindestens eine Silicium-Sauerstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung. Geeignete Siliciumverbindungen umfassen solche mit der Formel $R^1_m Si Y_n X_p$, worin: R¹ ein Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, Y gleich -OR² oder -OCOR² ist, worin R² ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, X gleich Wasserstoff oder Halogen ist, m eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 3 ist, n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4 ist, p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 1 und vorzugsweise 0 ist und $m + n + p = 4$ ist. R¹ sollte so sein, dass mindestens ein nichtprimärer Kohlenstoff in dem Alkyl vorhanden ist, und vorzugsweise so, dass solch ein nichtprimärer Kohlenstoff direkt an das Siliciumatom gebunden ist. Beispiele für R¹ umfassen Cyclopentyl, t-Butyl, Isopropyl oder Cyclohexyl. Beispiele für R² umfassen Ethyl, Butyl, Isopropyl, Phenyl, Benzyl und t-Butyl. Beispiele für X sind Cl und H.

[0044] Jedes R¹ und R² kann gleich oder unterschiedlich sein und, falls gewünscht, mit irgendeinem Substituenten, der unter den Reaktionsbedingungen, die während der Polymerisation angewandt werden, inert ist, substituiert sein. Vorzugsweise enthält R² 1 bis 10 Kohlenstoffatome, wenn es aliphatisch ist und sterisch, gehindert oder cycloaliphatisch sein kann, und 6 bis 10 Kohlenstoffatome, wenn es aromatisch ist. Siliciumverbindungen, in denen zwei oder mehr Siliciumatome miteinander über ein Sauerstoffatom verknüpft sind, d. h. Siloxane oder Polysiloxane, können auch eingesetzt werden, vorausgesetzt, dass die erforderliche Silicium-Sauerstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung auch vorhanden ist. Die bevorzugten Selektivitätskontrollmittel sind Alkylalkoxysilane, wie etwa Ethyldiethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan und Dicyclopentylmethoxysilan. In einer Modifikation ist das Selektivitätskontrollmittel ein Teil des Elektronendonors, der während der Prokatalysatorherstellung zugegeben wurde. In einer alternativen Modifikation wird das Selektivitätskontrollmittel zum Zeitpunkt des In-Berührung-Bringens von Prokatalysator und Cokatalysator bereitgestellt. Bei jeder Modifikation wird das Selektivitätskontrollmittel in einer Menge von 0,1 mol bis etwa 100 mol pro mol Titan in dem Prokatalysator bereitgestellt. Bevorzugte Mengen von Selektivitätskontrollmittel reichen von etwa 0,5 mol bis etwa 25 mol pro mol Ti-

tan in dem Prokatalysator.

[0045] Der Olefinpolymerisationskatalysator kann nach irgendeiner bekannten Vorgehensweise zum In-Berührung-Bringen des Prokatalysators, des Cokatalysators und des Selektivitätskontrollmittels hergestellt werden. Die Methode des In-Berührung-Bringens ist nicht entscheidend. Außerdem können die Katalysatorkomponenten vor Polymerisation vorkontaktiert werden, um einen voraktivierten Katalysator zu bilden, oder die Komponenten können mit einem Olefinmonomer in Berührung gebracht werden, um einen vopolymerisierten Katalysator zu bilden. In einer Modifikation werden die Katalysatorkomponenten einfach in einem geeigneten Reaktor vermischt und der dabei erzeugte vorgeformte Katalysator wird in den Polymerisationsreaktor eingeführt, wenn Initiierung der Polymerisation erwünscht ist. In einer alternativen Modifikation werden die Katalysatorkomponenten in den Polymerisationsreaktor eingeführt, wo der Katalysator in situ gebildet wird.

[0046] Der Olefinpolymerisationskatalysator kann in Aufschlämmungs-, Flüssigphasen-, Gasphasenreaktionssystemen und Reaktionssystemen des Flüssigmonomertyps, wie sie in der Technik zur Polymerisation von Olefinen bekannt sind, verwendet werden. Polymerisation wird vorzugsweise in einem Fließbettpolymerisationsreaktor durchgeführt, indem jedoch kontinuierlich ein α -Olefin mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen mit den Komponenten des Katalysatorsystems, d. h. der festen Prokatalysatorkomponente, dem Cokatalysator und optionalen SCAs in Berührung gebracht wird. Gemäß dem Verfahren können diskrete Portionen der Katalysatorkomponenten kontinuierlich dem Reaktor in katalytisch wirksamen Mengen zusammen mit dem α -Olefin zugeführt werden, während das Polymerprodukt kontinuierlich im Verlauf des kontinuierlichen Verfahrens entnommen wird. Fließbettreaktoren, die zum kontinuierlichen Polymerisieren von α -Olefinen geeignet sind, wurden zuvor beschrieben und sind in der Technik wohl bekannt. Fließbettreaktoren, die für diesen Zweck nützlich sind, sind z.B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,302,565, 4,302,566 und 4,303,771 beschrieben, deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme eingefügt werden. Die Fachleute sind fähig, eine Fließbettpolymerisationsreaktion unter Verwendung der hierin bereitgestellten Richtlinien durchzuführen.

[0047] Es ist manchmal bevorzugt, dass solche Fließbetten unter Verwendung eines Kreislaufstromes von nicht umgesetztem Monomer aus dem Fließbettreaktor betrieben werden. In diesem Zusammenhang ist es bevorzugt, mindestens einen Teil des Kreislaufstroms zu kondensieren. Alternativ kann Kondensation mit einem flüssigen Lösungsmittel induziert werden. Dies ist in der Technik als Betrieb im "Kondensationsmodus" bekannt. Betreiben eines Fließbettreaktors im Kondensationsmodus ist im Allgemeinen in der Technik bekannt und in zum Beispiel U.S.-Patenten Nrn. 4,543,399 und 4,588,790 beschrieben, deren Offenbarungen hierin in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme eingefügt wird. Es wurde herausgefunden, dass die Verwendung des Kondensationsmodus die Menge an in Xylol löslichen Bestandteilen in isotaktischem Polypropylen erniedrigt und Katalysatorleistungsvermögen verbessert, wenn der Katalysator der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0048] Die Katalysatorzusammensetzung kann für die Polymerisation von Olefinen nach irgendeinem Suspensions-, Lösungs-, Aufschlämmungs- oder Gasphasenprozess unter Verwendung von bekannten Gerätschaften und Reaktionsbedingungen verwendet werden und ist nicht auf irgendeine spezielle Art von Reaktionssystem beschränkt. Im Allgemeinen reichen Olefinpolymerisationstemperaturen von etwa 0°C bis etwa 200°C bei atmosphärischen, subatmosphärischen oder superatmosphärischen Drücken. Aufschlämmungs- oder Lösungspolymerisationsprozesse können subatmosphärische oder superatmosphärische Drücke und Temperaturen im Bereich von etwa 40°C bis etwa 110°C verwenden. Ein nützliches Flüssigphasenpolymerisationsreaktionssystem ist in U.S.-Patent 3,324,095 beschrieben. Flüssigphasenreaktionssysteme weisen im Allgemeinen ein Reaktorgefäß auf, in welches Olefinmonomer und Katalysatorzusammensetzung gegeben werden, und das ein flüssiges Reaktionsmedium zur Auflösung oder Suspendierung des Polyolefins enthält. Das flüssige Reaktionsmedium kann aus dem flüssigen Monomer in Masse oder einem inerten flüssigen Kohlenwasserstoff, der unter den angewandten Polymerisationsbedingungen nicht reaktiv ist, bestehen. Obwohl solch ein inerte flüssiger Kohlenwasserstoff nicht als ein Lösungsmittel für die Katalysatorzusammensetzung oder das Polymer, das nach dem Verfahren erhalten wird, funktionieren muss, dient er üblicherweise als Lösungsmittel für die in der Polymerisation eingesetzten Monomere. Unter den inerten flüssigen Kohlenwasserstoffen, die für diesen Zweck geeignet sind, sind Isopentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Benzol, Toluol und ähnliche. Reaktiver Kontakt zwischen dem Olefinmonomer und der Katalysatorzusammensetzung sollte durch konstantes Rühren oder konstante Bewegung aufrechterhalten werden. Das Reaktionsmedium, das das Olefinpolymerprodukt und nicht umgesetztes Olefinmonomer enthält, wird kontinuierlich aus dem Reaktor entnommen. Das Olefinpolymerprodukt wird abgetrennt und das nicht umgesetzte Olefinmonomer und flüssiges Reaktionsmedium werden wieder in den Reaktor zurückgeführt.

[0049] Vorzugsweise wird Gasphasenpolymerisation verwendet, mit superatmosphärischen Drücken im Be-

reich von 1 bis 1.000, vorzugsweise von 50 bis 400 psi, am meisten bevorzugt 100 bis 300 psi und Temperaturen im Bereich von 30°C bis 130°C, vorzugsweise von 65°C bis 110°C. Gerührte oder Fließbettgasphasenreaktionssysteme sind besonders brauchbar. Im Allgemeinen wird ein üblicher Gasphasenfließbettprozess durchgeführt, indem ein Strom, der ein oder mehrere Olefinmonomere enthält, kontinuierlich durch einen Fließbettreaktor unter Reaktionsbedingungen und in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung bei einer Geschwindigkeit, die ausreichend ist, um ein Bett aus festen Teilchen in einem suspendierten Zustand zu halten, geführt wird. Ein Strom, der nicht umgesetztes Monomer enthält, wird kontinuierlich aus dem Reaktor entnommen, komprimiert, abgekühlt, optional vollständig oder teilweise kondensiert, wie in U.S.-Patenten Nrn. 4,528,790 und 5,462,999 offenbart, und dem Reaktor wieder zugeführt. Produkt wird aus dem Reaktor entnommen und Nachschubmonomer wird dem Kreislaufstrom zugesetzt. Wie zur Temperatursteuerung des Systems erwünscht, kann auch irgendein Gas, das gegenüber der Katalysatorzusammensetzung und den Reaktanten inert ist, in dem Gasstrom vorhanden sein. Außerdem kann eine Wirbelhilfe, wie etwa Ruß, Siliciumdioxid, Ton oder Talk, verwendet werden, wie in U.S.-Patent Nr. 4,994,534 offenbart.

[0050] Polymerisation kann in einem einzelnen Reaktor oder in zwei oder mehr Reaktoren in Reihe durchgeführt werden und wird im Wesentlichen in Abwesenheit von Katalysatorgiften durchgeführt. Organometallische Verbindungen können als Abfangmittel für Gifte eingesetzt werden, um die Katalysatoraktivität zu erhöhen. Beispiele für Abfangmittel sind Metallalkyle, vorzugsweise Aluminiumalkyle, am meisten bevorzugt Triisobutylaluminium.

[0051] Die genauen Vorgehensweisen und Bedingungen der Polymerisation sind im großen und ganzen konventionell, aber das Olefinpolymerisationsverfahren stellt aufgrund der Verwendung des Polymerisationskatalysators, der aus dem festen Vorläufer gebildet wurde, Polyolefinprodukt mit einer relativ hohen Schüttdichte in Mengen bereit, die die relativ hohe Produktivität des Olefinpolymerisationskatalysators widerspiegeln. Außerdem haben die polymeren Produkte, die in der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, einen verringerten Gehalt an Feinbestandteilen.

[0052] Übliche Additive können in das Verfahren eingebracht werden, vorausgesetzt, dass sie die Funktionsweise der Katalysatorzusammensetzung bei der Bildung des gewünschten Polyolefins nicht stören.

[0053] Wenn Wasserstoff als ein Kettenübertragungsmittel in dem Verfahren verwendet wird, wird er in Mengen verwendet, die zwischen etwa 0,001 bis etwa 10 mol Wasserstoff pro mol Gesamtmonomerzufuhr variieren. Es kann auch, wie zur Temperatursteuerung des Systems erwünscht, irgendein Gas, das gegenüber den Katalysatorzusammensetzungen und den Reaktanten inert ist, in dem Gasstrom vorhanden sein.

[0054] Das Polymerisationsprodukt der vorliegenden Erfindung kann irgendein Produkt, Homopolymer, Copolymer, Terpolymer und ähnliches sein. Üblicherweise ist das Polymerisationsprodukt ein Homopolymer, wie etwa Polyethylen oder Polypropylen, insbesondere Polypropylen. Alternativ sind der Katalysator und das Verfahren dieser Erfindung bei der Herstellung von Copolymeren, einschließlich Copolymeren von Ethylen und Propylen, wie etwa EPR und schlagzähen Polypropylen-copolymeren, brauchbar, wenn zwei oder mehr Olefinmonomere dem Polymerisationsverfahren zugeführt werden. Die Fachleute sind fähig, eine geeignete Polymerisation von Homopolymeren, Copolymeren, Terpolymeren usw. unter Verwendung von Flüssig-, Aufschlammungs- oder Gasphasenreaktionsbedingungen unter Verwendung der hierin bereitgestellten Richtlinien durchzuführen.

[0055] Ethylenpolymere der Erfindung umfassen Ethylenhomopolymere und Interpolymere von Ethylen und linearen oder verzweigten höheren α -Olefinen mit 3 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Dichten von etwa 0,90 bis etwa 0,95 und die Schmelzindices von etwa 0,005 bis 1.000 reichen. Geeignete höhere α -Olefine umfassen zum Beispiel Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen und 3,5,5-Trimethyl-1-hexen. Cyclische Olefine, wie etwa Vinylcyclohexan und Norbornen, können auch mit dem Ethylen polymerisiert werden. Aromatische Verbindungen mit vinyli-scher Ungesättigkeit, wie etwa Styrol und substituierte Styrole, können auch als Comonomere eingefügt werden. Besonders bevorzugte Ethylenpolymere enthalten Ethylen und etwa 1 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer der oben beschriebenen Comonomere.

[0056] Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen, die besonders bevorzugte Ausführungsformen derselben veranschaulichen, illustriert. Die Fachleute werden erkennen, dass diese Beispiele die Erfindung nicht beschränken, sondern vielmehr dazu dienen, speziell bevorzugte Ausführungsformen vollständiger zu beschreiben.

Glossar:

[0057] MI ist der Schmelzindex (optional als I_2 bezeichnet), angegeben in g pro 10 min, bestimmt gemäß ASTM D-1238, Bedingung E, bei 190°C.

[0058] FI ist der Fließexponent (optional als I_{21} bezeichnet), angegeben in g pro 10 min, bestimmt gemäß ASTM D-1238, Bedingung F, und beim 10fachen des Gewichts, das in dem Schmelzindex-Test verwendet wurde, gemessen.

[0059] MFR ist das Schmelzflussverhältnis, welches das Verhältnis von Fließexponent zu Schmelzindex ist. Es steht mit der Molekulargewichtsverteilung des Polymers in Beziehung.

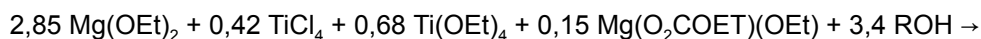
[0060] Produktivität ist in kg Polymer/g Prokatalysator/h/100 psi Ethylen angegeben.

Beispiele:

Beispiel 1

Herstellung von magnesium- und titanhaltigem Vorläufer unter Verwendung von gemischten Alkoholen:

Reaktionsstöchiometrie:



[0061] Etwa 8,15 g Mg(OEt)_2 (71,2 mmol) und 0,6 g Magnesiummethylcarbonat (3,8 mmol) wurden miteinander zusammen mit 100 g Chlorbenzol (90 ml) in einer 8-Ounce-Flasche vermischt und dann wurden 4,11 g Ti(OEt)_4 (95%, 17,1 mmol) zugegeben. Nach 1-minütigem Rühren der Suspension wurden 1,97 g TiCl_4 (10,4 mmol) zugegeben. Die 8-Ounce-Flasche wurde dann in ein Ölbad bei 100°C gegeben und eine Mischung aus 4,0 ml Ethanol (3,14 g, 68 mmol) und 1,5 ml Butanol (1,21 g, 16 mmol) wurde rasch zugegeben. Die Mischung wurde 90 min bei 440 U/min gerührt, wonach beobachtet wurde, dass das gesamte Magnesiummethoxid sich aufgelöst zu haben schien. Der Verschluss wurde von der Flasche entfernt und die Mischung wurde ~90 min unter leichtem Stickstoffstrom gerührt, um Ethanol zu entfernen (das Volumen nahm um etwa 7% ab). Die resultierende Aufschlammung wurde in eine Handschuhbox überführt und warm filtriert. Die Feststoffe wurden einmal mit Chlorbenzol gewaschen und dann zweimal mit Hexan und trocken gesaugt, um etwa 10,15 g weiße einheitliche opake Kügelchen, die zu einem Cluster mit einem Durchmesser von etwa 35 μm zusammengefügt waren, zu liefern.

Prokatalysatorherstellung:

[0062] Etwa 2,021 g des oben hergestellten Vorläufers wurden in 20 ml Hexan aufgeschlämmt und dann wurden 4,4 ml 4,54 M TiCl_4 /Toluol zugegeben, um eine gelbe Aufschlammung zu erhalten. Nach 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Aufschlammung filtriert. Die Feststoffe wurden zweimal mit Hexan gewaschen und wiederum in 20 ml Hexan aufgeschlämmt. Innerhalb von etwa 1 min wurden 19 ml einer 25%igen Lösung von Ethylaluminiumchlorid in Toluol zugegeben. Nach 15 min (unter gelegentlichem Rühren) war die Aufschlammung dunkelbraun geworden. Die Mischung wurde filtriert und die Feststoffe wurden zweimal mit Hexan gewaschen, dann unter strömendem Stickstoff getrocknet, um 1,546 g braunen Pulverprokatalysator zu liefern. Eine Polymerisationsprobe wurde hergestellt, indem 0,105 g des Prokatalysators in 20 ml Kaydol-Öl (0,60% Feststoffe) aufgeschlämmt wurden.

Aufschlammungspolymerisation unter Verwendung des Prokatalysators:

A. In einen 1-1-Edelstahlreaktor, der 500 ml Hexan und 15 ml 1-Hexen enthielt, wurden 590 Standard- cm^3 H_2 (23 psi Partialdruck) gegeben. Triethylaluminium (0,25 mmol einer 1,56 M Heptanlösung) wurde mit einer Spritze injiziert. Der in Kaydol-Öl aufgeschlammte Prokatalysator (1,2 ml einer 0,60%igen Aufschlammung) wurde aus einer 50-ml-Bombe unter Verwendung von Ethylendruck und etwa 20 ml Hexan injiziert. Nach 30-minütiger Polymerisation bei 85°C, während Ethylen bei Bedarf zugegeben wurde, um den Gesamtdruck bei 157 psi zu halten, wurde die Reaktion durch Einspritzen von 2 ml Isopropanol abgelöscht. Katalysatorzerfallsrate war 23%/20 min gewesen. Man ließ das gesammelte Polymer über Nacht vor Charakterisierung an Luft trocknen. Die Polymerisation erzeugte 117 g Polymer mit einer Schüttdichte von 0,22 g/cm^3 mit einem Schmelzindex von 0,98 dg/min und einem Fließexponenten von 40,2 dg/min (MFR = 41). Pro-

duktivität betrug 29,7 kg PE/g Kat/h/100 psi.

B. Eine zweite Polymerisation wurde in der gleichen Art und Weise wie die in Schritt A oben beschriebene Aufschlammungspolymerisation durchgeführt, ausgenommen, dass das Triethylaluminium durch 0,364 mmol einer 1,82 M Heptanlösung von modifiziertem Methylaluminioxan (MMAO-3A von Akzo) ersetzt wurde. Die Katalysatorzerfallsrate betrug etwa 28%/20 min und die Polymerisation erzeugte 111 g Polymer mit einer Schüttdichte von 0,21 g/cm³ mit einem Schmelzindex von 0,69 dg/min und einem Fließexponenten von 33,0 dg/min (MFR = 48).

Beispiel 2

Herstellung von magnesium- und titanhaltigem Vorläufer unter Verwendung von Borat als Unterdrückungsmittel:

Reaktionsstöchiometrie:



[0063] Mg(OEt)₂ (8,6 g, 75 mmol) wurde in 100 g Decahydronaphthalin (112 ml) in einer 8-Ounce-Flasche zusammen mit 0,27 g Triethylborat (1,87 mmol) aufgeschlämmt. Nach etwa 1-minütigem Rühren wurden 4,11 g Ti(OEt)₄ (98%, 17,1 mmol) und 1,97 g TiCl₄ (10,4 mmol) zugegeben. Die Flasche wurde in ein Ölbad bei 100°C–110°C gegeben und 30 min gerührt, bevor eine Mischung aus 4,0 ml Ethanol (3,14 g, 68,2 mmol) und 2,0 ml Butanol (1,61 g, 21,3 mmol) zugegeben wurde. Die Feststoffe klumpten anfangs zusammen, dispergierten dann aber rasch, als die Granalien sich aufzulösen begannen, um eine homogene Aufschlammung zu erzeugen. Die Aufschlammung wurde dann eine weitere Stunde bei 540 U/min gerührt, als das gesamte granuläre Material sich aufgelöst zu haben schien, und die Aufschlammung hatte das Aussehen einer trüben Lösung. Der Verschluss wurde entfernt und ein schwacher Stickstoffstrom wurde 1 h lang aufrechterhalten (bis 6 bis 8% des Lösungsmittels verdampft waren). Die Aufschlammung wurde warm filtriert, dann wurden die Feststoffe zweimal mit Hexan gewaschen und unter strömendem Stickstoff getrocknet, um 8,05 g weißes Pulver, das aus kugelförmigen Teilchen einheitlicher Größe bestand, zu liefern.

Prokatalysatorherstellung unter Verwendung des obigen Vorläufers:

[0064] Etwa 2,25 g des oben hergestellten magnesium- und titanhaltigen Prokatalysatorvorläufers wurden in 20 ml Hexan aufgeschlämmt. Dazu wurden 9 ml einer 25%igen Lösung von Diethylaluminiumchlorid in Toluol innerhalb von 3 min gegeben, als die Aufschlammung grau wurde. Nach 30-minütigem Rühren wurde die Aufschlammung filtriert. Die Feststoffe wurden zweimal mit Hexan gewaschen und unter strömendem Stickstoff getrocknet, um ein Pulver zu erzeugen. Dieses Pulver wurde dann in 20 ml Hexan aufgeschlämmt und dann wurden 9 ml einer 25%igen Lösung von Ethylaluminiumchlorid in Toluol innerhalb von 2 min zugegeben. Die Aufschlammung wurde braun. Nach 10 min unter gelegentlichem Rühren wurde die Mischung filtriert. Die Feststoffe wurden zweimal mit Hexan gewaschen und dann unter strömendem Stickstoff getrocknet, um 1,90 g braunen Pulverprokatalysator zu erzeugen. Eine Polymerisationsprobe wurde hergestellt, indem 0,1076 g dieses Prokatalysators in 20 ml Kaydol-Öl (0,62% Feststoffe) aufgeschlämmt wurden.

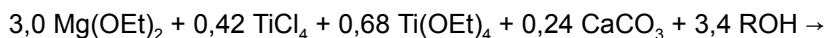
Aufschlammungspolymerisation:

[0065] In einen 1-1-Edelstahlreaktor, der 500 ml Hexan und 15 ml 1-Hexen enthielt, wurden 676 Standard-cm³ H₂ (21 psi Partialdruck) gegeben. Triethylaluminium (0,25 mmol einer 1,56 M Heptanlösung) wurde mit einer Spritze injiziert. Der oben hergestellte Prokatalysator (1,8 ml einer 0,62%igen Aufschlammung von Prokatalysator in Kaydol-Öl) wurde aus einer 50-ml-Bombe unter Verwendung von Ethylendruck und etwa 20 ml Hexan injiziert. Nach 30-minütiger Polymerisation bei 85°C, während Ethylen bei Bedarf zugegeben wurde, um den Gesamtdruck bei 156 psi zu halten, wurde die Reaktion durch Einspritzen von 2 ml Isopropanol abgelöscht. Die Katalysatorzerfallsrate war 41%/20 min gewesen. Man ließ das gesammelte Polymer über Nacht vor Charakterisierung an Luft trocknen. Die Polymerisation erzeugte etwa 203 g Polymer mit einer Schüttdichte von 0,25 g/cm³ mit einem Schmelzindex (I₂) von 1,68 dg/min und einem Fließexponenten (I₂₁) von 62,4 dg/min (MFR = 37). Produktivität betrug 50,2 kg PE/g Kat/h/100 psi.

Beispiel 3

Herstellung von magnesium- und titanhaltigem Vorläufer unter Verwendung von Calciumcarbonat als Unterdrückungsmittel:

Reaktionsstöchiometrie:



[0066] Mg(OEt)_2 (8,58 g, 75 mmol) und CaCO_3 (0,6 g, 6 mmol) wurden in 100 g Chlorbenzol (90 ml) in einer 8-Ounce-Flasche aufgeschlämmt, dann wurde Ti(OEt)_4 (4,11 g, 95%, 17,1 mmol) zugegeben. Nach etwa 1 min wurde TiCl_4 (1,97 g, 10,4 mmol) zu der gerührten Aufschlämmung gegeben. Die Flasche wurde in ein Ölbad bei 100°C gegeben, dann wurde eine Mischung aus Ethanol (4,0 ml, 3,14 g, 68 mmol) und Butanol (1,5 ml, 1,21 g, 16 mmol) rasch zugegeben. Die Mischung wurde 3,5 h bei 440 U/min gerührt, um eine trübe Suspension zu bilden, die keine Granalien aus Ausgangsmaterial mehr enthielt. Der Verschluss wurde entfernt und das Rühren wurde unter einem leichten Stickstoffstrom fortgeführt, bis das Volumen um etwa 7% abgenommen hatte, da überschüssiger Alkohol entfernt wurde. Die resultierende Aufschlämmung wurde in eine Handschuhbox überführt und warm filtriert. Die Feststoffe wurden einmal mit Chlorbenzol, dann zweimal mit Hexan gewaschen und unter strömendem Stickstoff getrocknet, um 11,0 g weißes Pulver, das aus nahezu kugelförmigen opaken Teilchen der Größe 20 bis 35 µm bestand, zu liefern.

Beispiel 4

Herstellung von magnesium- und titanhaltigem Vorläufer unter Verwendung von Magnesiumbromid als Unterdrückungsmittel:

[0067] 14,9 g Mg(OEt)_2 (130 mmol) und 3,54 g $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{EtOH}$ (9,6 mmol) wurden in ein 16-oz-Becherglas gegeben, dann wurden 185 g Chlorbenzol, 6,62 g Ti(OEt)_4 (95%, 27,6 mmol), 4,43 g TiCl_4 (23,4 mmol) und 11 g Ethanol (239 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde auf ein Ölbad von 93°C überführt und 2 h gerührt. Der obere Teil wurde dann entfernt und ein schwacher Strom aus Stickstoff wurde 1 h lang über die gerührte Aufschlämmung strömen lassen, während welcher Zeit 20 g Material verdampft waren. Die Aufschlämmung wurde heiß filtriert und dann wurden die Feststoffe einmal mit warmem Chlorbenzol, zweimal mit Isooctan gewaschen und unter strömendem Stickstoff getrocknet, um 15,2 g dichtes (gepackte Schüttdichte = 0,621 g/cm³) weißes granuläres Vorläufermaterial zu liefern. Mikroskopische Untersuchung zeigte wohlgeformte Teilchen im Bereich von 30 bis 50 µm mit wenigen Feinbestandteilen.

Propylenpolymerisationsprokatalysatorherstellung:

[0068] Prokatalysator A wurde im Wesentlichen gemäß der Vorgehensweise aus Beispiel 4 aus U.S.-Patent Nr. 4,535,068 hergestellt, ausgenommen, dass der oben hergestellte magnesium- und titanhaltige Vorläufer als der Prokatalysatorvorläufer verwendet wurde. Eine Polymerisationsprobe wurde hergestellt, indem 1 g Prokatalysator A mit 20 ml Kaydol-Mineralöl aufgeschlämmt wurde.

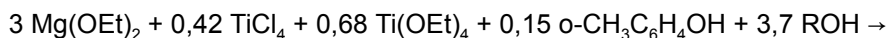
Polymerisation in flüssigem Propylen:

[0069] Flüssiges Propylen (1.370 g) und 132 mmol Wasserstoff (132 mmol) wurden in einem 1-Gallonen-Edelstahlautoklaven, der mit einem Rührer ausgestattet war, unter ausreichend Druck, um eine flüssige Phase aufrechtzuerhalten, auf 60°C erwärmt. Zu dem gerührten Reaktor wurden nacheinander gegeben: 0,70 mmol Triethylaluminium (als eine 5%ige Lösung in Isooctan), 0,35 ml Ethyl-p-ethoxybenzoat und ausreichend Mineralölaufschlämmung von Prokatalysator A, um 0,01 mmol Titan zu enthalten. Nach Rühren der Mischung bei 67°C für 1 h wurde der Reaktor belüftet und das feste Polypropylen wurde gewonnen und man ließ es über Nacht trocknen. Nach Wägung des erzeugten Polymers wurde bestimmt, dass die Produktivität 21,4 kg PP/g Kat/h betrug (Mittelwert von drei Durchgängen). Der Gehalt an in Xylol löslichen Bestandteilen des Polymers betrug im Mittel 4,43% und die Schüttdichte betrug im Mittel 0,333 g/cm³.

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung von magnesium- und titanhaltigem Vorläufer unter Verwendung von o-Cresol als Unterdrückungsmittel:

Reaktionstöchiometrie:



[0070] Der Vorläufer wurde gebildet, indem zuerst Mg(OEt)_2 (8,6 g, 75 mmol) in 100 g Chlorbenzol (90 ml) in einer 8-Ounce-Flasche aufgeschlämmt wurde. Etwa 0,40 g o-Cresol (3,75 mmol) wurden dann zugegeben und nach 1-minütigem Rühren wurden 4,11 g Ti(OEt)_4 (95%, 17,1 mmol) und 1,97 g TiCl_4 (10,4 mmol) zugegeben. Die Flasche wurde in ein Ölbad bei 100°C gegeben und dann wurde eine Mischung aus 4,5 ml Ethanol (3,53 g, 76,6 mmol) und 1,5 g Butanol (1,21 g, 16 mmol) rasch zugegeben. Nach 95-minütigem Rühren bei 440 U/min erschien die Reaktion als eine leicht trübe transluzente Aufschlämmung, in der nur einige Granalien aus Ausgangsmaterial übrig geblieben waren. Der Verschluss wurde entfernt und ein schwacher Strom aus Stickstoff wurde 1 h lang darüber geführt (das Flüssigkeitsvolumen hatte um ungefähr 7% abgenommen). Die Aufschlämmung wurde in eine Handschuhbox überführt und warm filtriert. Die Feststoffe wurden einmal mit Chlorbenzol, dann zweimal mit Hexan gewaschen und unter strömendem Stickstoff getrocknet, um 10,8 g schmutzigweißes Pulver, das weitgehend aus 35- μm -Kügelchen mit einer kleinen Gruppe von 15- μm -Teilchen bestand, zu liefern.

Polymerisationsprokatalysator unter Verwendung des Vorläufers aus Vergleichsbeispiel 1 (Prokatalysator B):

[0071] Prokatalysator B wurde aus dem obigen magnesium- und titanhaltigen Vorläufer im Wesentlichen gemäß der Vorgehensweise von Beispiel 4 aus US 4,535,068 hergestellt. Eine Polymerisationsprobe wurde hergestellt, indem 1 g Prokatalysator B mit 20 ml Kaydol-Mineralöl aufgeschlämmt wurde.

Polymerisation in flüssigem Propylen:

[0072] Propylenpolymerisation wurde gemäß Beispiel 5 oben durchgeführt. Es wurde bestimmt, dass die Produktivität von Prokatalysator B 19,3 kg PP/g Kat/h betrug (Mittelwert von 4 Durchgängen). Der Gehalt an in Xylol löslichen Bestandteilen des Polymers betrug im Mittel 4,85% und die Schüttdichte betrug im Mittel 0,300 g/cm³.

[0073] Wie aus den obigen Beispielen ersichtlich ist, haben magnesium- und titanhaltige Vorläufer, die unter Verwendung der erfinderischen Unterdrückungsmittel hergestellt wurden, höhere Aktivität als Vorläufer, die unter Verwendung der konventionellen phenolhaltigen Unterdrückungsmittel hergestellt wurden. Außerdem wird, wenn ein Boratester als Unterdrückungsmittel verwendet wird, wesentlich weniger Borat benötigt, um die erfinderischen Vorläufer zu bilden. Der Boratunterdrücker hat den weiteren Vorteil, die Verwendung eines weniger polaren Lösungsmittels (Decahydronaphthalen gegenüber Chlorbenzol) zu erlauben.

[0074] Die erfinderischen Beispiele stellen auch Prokatalysatorvorläufer mit verbesserter Morphologie und weniger Feinbestandteilen bereit, was die Herstellung von Polymeren mit höherer Schüttdichte, weniger Feinbestandteilen und einem niedrigeren Gehalt an in Xylol löslichen Bestandteilen ermöglicht. Weiterhin waren die Vorläufer der vorliegenden Erfindung effektiv bei der Herstellung von Prokatalysatoren, die Ethylen und Propylen in hoher Ausbeute polymerisieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymerisationsprokatalysatorvorläufers, umfassend: In-Berührung-Bringen eines Magnesiumalkoxids und eines Titanalkoxids in Gegenwart eines Alkohols und eines Unterdrückungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HCHO, CO₂, B(OEt)₃, SO₂, Al(OEt)₃, Si(OR)₄, R'Si(OR)₃, P(OR)₃ und Verbindungen, die ein Anion entsprechend der Formel CO₃⁼, Br oder (O₂COEt)⁻ enthalten, wobei dieses R und R' jeweils unabhängig voneinander eine Hydrocarbylgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen darstellen, in einer Menge, die kleiner ist als die, die benötigt wird, um das Magnesiumalkoxid vollständig zu lösen, wobei diese Menge von 0,01 bis 0,15 mol pro mol Magnesiumalkoxid reicht, und Abtrennen der resultierenden Verbindung von der Aufschlämmung.

2. Verfahren wie in Anspruch 1 beansprucht, wobei das Magnesiumalkoxid Magnesiumdiethoxid ist, das

Titanalkoxid Titanetraethoxid ist und der Alkohol Ethanol ist.

3. Verfahren wie in Anspruch 1 beansprucht, wobei die Menge von Titanalkoxid 0,2 bis 0,5 mol pro mol Magnesiumalkoxid beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen