



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 13 107 T3** 2007.04.19

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

(97) **EP 0 622 380 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 13 107.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 106 280.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **22.04.1994**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.11.1994**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.09.1998**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **15.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 10/06** (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

54705

29.04.1993

US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Montell North America Inc., Elkton, Md., US

(72) Erfinder:

Morini, Giampiero, I-27058 Voghera (Pavia), IT;

Pennini, Gianni, I-44044 Porotto (Ferrara), IT;

Albizzati, Enrico, I-28041 Arona (Novara), IT; Ju

Yoo, Hee, Wilmington, Delaware 19803, US

(74) Vertreter:

Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189

Wiesbaden

(54) Bezeichnung: **Kristalline Propylenpolymere, die eine hohe Schmelzflussrate und eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen**

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 kristalline Propylenpolymere mit einer MFR (Schmelzflussgeschwindigkeit oder -rate nach ASTM D 1238L) im Bereich von 600 bis 2000 g/10 min und P.I.-(Polydispersitätsindex)-Werten kleiner oder gleich 3,7.

[0002] Kristalline Propylenpolymere mit hohen Schmelzflussgeschwindigkeiten im Bereich von 300 bis 1500 g/10 min. haben in den letzten Jahren ständige Verwendung in einigen Anwendungsbereichen gefunden, vor allem dank ihrer hohen Fluidität im geschmolzenen Zustand und ihren guten mechanischen Eigenschaften. Beispiele dieser Anwendungsbereiche sind solche, die Bahnen für Vliese betreffen, die durch verschiedene Verfahren zur Herstellung von Vliesbahnen erhalten werden, wie Verfahren mit Aufbringung im Luftstrom oder Kardiervfahren, insbesondere Schmelzblas- oder Spinnverfahren, oder solche, die Verbundstoffe mit hochporösen organischen Füllstoffen, wie Holzmehl, betreffen.

[0003] Kristalline Propylenpolymere mit den obigen MFR-Eigenschaften sind bisher hergestellt worden, indem zwei Arten von Verfahren angewendet worden sind. Das meistverwendete bezieht sich auf den thermischen Abbau (Viskositätsbrechen) kristalliner Propylenpolymerer, die mit Hilfe von stereospezifischen Katalysatoren (Ziegler-Natta) erhalten werden und im allgemeinen MFR-Werte im Bereich von 1 bis 100 haben, insbesondere von 1 bis 10. Dieser Abbauprozess wird durchgeführt, indem die Polymere in Gegenwart eines Radikalbildners, wie organischen Peroxiden (wie zum Beispiel 2,5-Dimethyl-2,5[tert-butylperoxy]hexan), im geschmolzenen Zustand gehalten werden, im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300°C.

[0004] Demzufolge werden die Polymerketten zu Segmenten abgebaut; deren Länge eingestellt werden kann, indem die passenden Bedingungen für den thermischen Abbauprozess eingestellt werden. Der obige Prozess hat jedoch den Nachteil, dass er die physikalische und chemische Struktur des anfänglichen Propylens erheblich verändert. Tatsächlich zeigen die Polymere mit hohem MFR, die in diesem Prozess erhalten werden, insbesondere niedrige Werte für das mittlere Molekulargewicht, Mw und Mz, (gemessen mittels GPC – Gelpermeationschromatographie und den resultierenden MWD-Kurven). Folglich gibt es eine beträchtliche Verschlechterung der physiko-mechanischen Eigenschaften, die auf die Molekulargewichte bezogen sind, wie Biegemodul und Zugfestigkeitseigenschaften.

[0005] Außerdem verursacht der obige Prozess aufgrund der hohen Temperaturen, die verwendet werden, und der Gegenwart von Radikalen Sekundärreaktionen, die zur Bildung verzweigter Polymerketten, die Doppelbindungen enthalten, führen können.

[0006] Ferner ist die kommerzielle Herstellung derartiger Polymere mit hoher MFR unter Verwendung von Extrudern aufgrund von Schwierigkeiten bei der Extrusion und Pelletierung nicht wirtschaftlich. Gleichbleibende Produktqualität ist aufgrund einer schlechten MFR-Einstellung ebenfalls schwierig zu erreichen.

[0007] Daher besitzen die Polymere, die durch thermischen Abbauprozess erhalten worden sind, Eigenschaften, die nachteilig sind, wie zum Beispiel eine reduzierte Beständigkeit gegenüber Wärme und Oxidation. Schließlich kann die Gegenwart des Spaltungsprodukts der freien Radikalbildner in dem thermisch abgebauten Polymer zusätzliche Nachteile zeigen, insbesondere Probleme, die den Geruch und Lebensmittelunverträglichkeit betreffen, wie sie in der offengelegten Europäischen Patentanmeldung Nr. 442 412 offenbart worden sind.

[0008] Der andere Prozesstyp, der erst kürzlich entwickelt worden ist, besteht darin, Polymere mit hoher MFR über die Polymerisation von Propylen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hoher Ausbeute, die auf Magnesiumchlorid aufgetragen sind, zu erhalten und in Gegenwart von Wasserstoffkonzentrationen (die als Molekulargewichtsregulatoren verwendet werden) zu arbeiten, die mit einem Anstieg des gewünschten MFR-Werts höher werden.

[0009] Insbesondere erhält man gemäß der offengelegten Europäischen Patentanmeldung Nr. 320 150 Propylenpolymere mit hoher MFR mittels Polymerisation in der Gasphase mit Katalysatoren hoher Ausbeute, die insbesondere empfindlich gegenüber Wasserstoff sind. In diesen Katalysatoren kann die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff als Funktion der verwendeten Elektronendonatorverbindungen reguliert werden (innere und äußere Elektronendonatoren).

[0010] Tatsächlich zeigen die Beispiele der obigen Patentanmeldung, dass:

1. wenn der innere Elektronendonator (d.h. der auf einen festen Katalysatorbestandteil aufgebracht ist, der

Titan enthält) ein Phthalat ist, insbesondere Diisobutylphthalat, und der äußere Elektronendonator (d.h. derjenige, der zusammen mit der Al-Alkylverbindung zugegeben wird) ein Silan ist, insbesondere Diphenyldimethoxysilan, man Propylenpolymere mit einer hohen MFR erhalten kann;

2. wenn der innere Elektronendonator ein Benzoat ist, insbesondere Ethylbenzoat und der äußere Elektronendonator ein aromatischer Carbonsäureester ist, insbesondere Ethylparaethoxybenzoat die Polymerisationsausbeute sehr niedrig ist, da man, um hohe MFR-Wert zu erhalten, die Wasserstoffkonzentrationen in der Gasphase zu hoch halten muss; demzufolge hat das erhaltene Polymer einen übermäßig hohen Gehalt an katalytischen Rückständen, insbesondere Titan und Chlor.

[0011] Es ist bekannt, dass die unter den Punkten (1) und (2) oben angeführten Elektronendonatorpaare für die industrielle Anwendung besonders bevorzugt sind, was durch die hohe Produktivität und stereospezifischen Werte gegeben ist, die sie den Ziegler-Natta-Katalysatoren verleihen. Es ist daher offensichtlich, dass es nur dank der Entwicklung des Phthalat-/Silan-Paares es möglich geworden ist, die industrielle Produktion von Polypropylen hoher MFR direkt während der Polymerisation in Betracht zu ziehen. Wie es in dem oben erwähnten Patent gezeigt ist, haben die so erhaltenen Polymere bei höherer MFR höhere Mw-Werte im Hinblick auf das entsprechende Polymer, das über thermischen Abbau erhalten worden ist und außerdem haben sie eine relativ breite Molekulargewichtsverteilung (MWD), die nicht wesentlich abnimmt, wenn der MFR-Wert ansteigt (ihre Änderung bewegt sich in den Beispielen im Bereich von 22 bis 764 g/10 min). Der Hauptvorteil, der durch die breite MWD bereitgestellt wird, besteht in der Tatsache, dass er dem Polymer eine hohe Schmelzfestigkeit verleiht, d.h. hohe Viskosität im geschmolzenen Zustand, die sich für einige Extrusionsverfahren, thermische Formverfahren und Spritzgussverfahren als sehr vorteilhaft erweist. Eine breite MWD oder eine hohe Schmelzfestigkeit kann jedoch ein Nachteil für andere Anwendungen, wie schnelle Spinnverfahren, insbesondere Schmelzblas-Spinnverfahren sein.

[0012] Tatsächlich verursacht eine breite MWD ein Aufquellen der Fasern, die durch Extrusion erhalten worden sind (Düsenquellung) und ungewolltes Brechen der Fasern während des Spinnprozesses, gefolgt von Schrumpf- und Quellphänomenen. Aufgrund dieser Phänomene ist die Teilung und Länge der Fasern kaum zu steuern, und die physiko-mechanischen Eigenschaften der Fasern oder Maschen und Gewebe, die mit derartigen Fasern hergestellt werden, sind schlecht.

[0013] Die offengelegte Europäische Patentanmeldung Nr. 480 190 lehrt, wie Polypropylenpolymere mit niedrigem Molekulargewicht und hoher MFR hergestellt werden, indem Katalysatoren für eine hohe Ausbeute verwendet werden, wobei der innere Elektronendonator ein Phthalsäurederivat (insbesondere di-n-Butylphthalat) und der äußere Elektronendonator ein Silan (insbesondere Dimethoxyisobutylisopropylsilan) sind. Die Beispiele der Patentanmeldung zeigen, dass, wenn das Molekulargewicht abnimmt (was einen Anstieg der MFR bewirkt), die Kristallinität des Polymeren, ausgedrückt in Fraktionen, die in Xylol unlösbar sind, drastisch abnimmt, wobei sie Werte erreicht, die niedriger als 90 % sind.

[0014] Die offengelegten Europäischen Patentanmeldungen Nr. 361 494 und 362 705 des Antragstellers, beschreiben Katalysatoren für die Olefinpolymerisation, gekennzeichnet durch Gegenwart eines spezifischen Di- oder Polyethers als innerer oder äußerer Elektronendonator.

[0015] Der Antragsteller hat nun herausgefunden, dass, indem die Katalysatoren der oben erwähnten europäischen Patentanmeldung Nr. 361 494 und 362 705 oder andere Katalysatoren, die weiter unten beschrieben werden, die die obigen Di- oder Polyether enthalten, verwendet werden, man direkt in der Polymerisation Propylenether mit hohem MFR-Werten erhalten kann, und ihre Ausbeute ist so, dass sie es erlauben, die Katalysatorrückstände niedrig zu halten.

[0016] Wie im Fall von Polymeren, die mit auf Phthalat und auf Silan basierenden Katalysatoren erhalten werden, haben die so erhaltenen Polymere Mw und Mz-Werte, die in Bezug auf die der Polymere, die durch thermischen Abbau erhalten worden sind, beträchtlich höher sind.

[0017] Daher sind ihre mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum letzteren Typ verbessert. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Polymere bei hohen MFR-Werten (im Bereich von 1000 bis 2000 dl/g) Mz-Werte, die beträchtlich höher als jene sind, die für jene Polymere gefunden werden, die durch thermischen Abbau erhalten werden. Außerdem haben die Polymere der vorliegenden Erfindung bei hohen MFR-Werten eine konstant engere MWD und eine höhere Kristallinität, verglichen mit den Polymeren, die mit auf Phthalat und Silan basierenden Katalysatoren erhalten werden. Wie kürzlich angegeben, ist eine enge MWD für gewisse Anwendungen wünschenswert, wie die Herstellung von Fasern durch Schnellspinnverfahren; außerdem versieht die höhere Kristallinität die Polymere mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, wie erhöhter

Steifheit.

[0018] Daher stellt die vorliegende Erfindung kristalline Propylen-Homopolymere und -Copolymere bereit, die bis zu 15 mol-%, bevorzugt 10 Mol-% Ethylen und/oder C_4 - C_8 - α -Olefine aufweisen, die Werte niedriger als oder gleich 3,7, bevorzugt niedriger oder gleich 3,5 und besonders bevorzugt bis 3,3 für den Polydispersitätsindex haben, und bei einem Schmelzfluss im Bereich von 1000 bis 2000 g/10 min Werte höher als oder gleich 140 000 (im Allgemeinen zwischen 140 000 und 220 000), bevorzugt höher als oder gleich 150 000 für M_z haben. Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung kristalline Propylen-Homopolymere und -Copolymere bereit, die bis zu 15 Mol-%, bevorzugt 10 Mol-% Ethylen und/oder C_4 - C_8 - α -Olefine aufweisen, die Werte von 2,5 bis niedriger als oder gleich 3,7, bevorzugt niedriger oder gleich 3,5 und besonders bevorzugt bis 3,3 für den Polydispersitätsindex haben und bei einem Schmelzfluss im Bereich von 600 bis 1000 g/10 min, bevorzugt von 800 bis 1000 g/10 min, Werte von 100 000 bis 60 000, bevorzugt

100 000 bis 70 000 für M_w . Wie später im Detail erklärt wird, ist der P.I. (Polydispersitätsindex) ein Parameter, der durch rheologische Messungen erhalten wird und mit der MWD des Polymeren in Beziehung steht. Insbesondere sind die Werte für den P.I. um so niedriger je enger die MWD ist. Die Polymere mit hoher MFR, die mit auf Phthalat und Silan basierenden Katalysatoren erhalten werden, weisen P.I.-Werte von 3,8 bis 4 auf. Die kleinsten P.I.-Werte, die für die Polymere der vorliegenden Erfindung erhalten werden können, liegen in der Größenordnung von etwa 2,5. Demzufolge bewegen sich die P.I.-Werte zwischen 2,5 und weniger als oder gleich 3,7 bevorzugt zwischen 2,5 und weniger als oder gleich 3,5, und besonders bevorzugt zwischen 2,5 und weniger als oder gleich 3,3. In dieser Erfindung wird auf die Werte für das M_w/M_n -Verhältnis kein Bezug genommen, da es sich herausgestellt hat, dass die Werte für M_n , die mit GPC gemessen wurden, nicht genau sind. Im Hinblick auf das M_z/M_w -Verhältnis bewegen sich die Werte für die erfindungsgemäßen Polymere von 2,5 bis 2,8. Während die MFR Werte von 600 bis 2000 g/10 min hat, liegen die Werte, die durch thermischen Abbau erhalten werden, zwischen 2 und 2,4 und für Polymere, die mit auf Phthalat und Silan basierenden Katalysatoren erhalten werden, liegen sie zwischen 3 und 4. Außerdem liegt der Schmelzpunkt für die Homopolymere der vorliegenden Erfindung typischerweise höher als oder bei 150°C (gemessen mittels DSC) und der Isotaktizitätsindex (Unlöslichkeit in Xylol bei 25°C) ist bevorzugt höher als oder gleich 95 %, besonders bevorzugt höher gleich oder gleich 97 %. Es ist insbesondere überraschend, dass die obigen Werte für den Isotaktizitätsindex (Unlöslichkeit in Xylol bei 25°C) über den gesamten oben erwähnten MFR-Bereich erhalten werden, wenn man in Betracht zieht, dass, wenn mit auf Phthalat und Silan basierenden Katalysatoren gearbeitet wird, die resultierenden Werte für den Isotaktizitätsindex im Vergleich zu den MFR-Werten, die höher als oder gleich 1000 g/10 min sind, beträchtlich niedriger sind (entsprechend Werten für die intrinsische Viskosität von weniger als 0,5 dl/g), wie es in Beispielen der offengelegten Europäischen Patentanmeldung Nr. 480 190 gezeigt ist. Im Falle der Propylencopolymere, die in der Definition der vorliegenden Erfindung enthalten sind, sind die C_4 - C_8 - α -Olefine bevorzugt aus 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen ausgewählt. Wenn Ethylen vorliegt, liegt sein Gehalt im Bereich von 1 mol-% bis 5 mol-%. Die Katalysatoren, die in dem Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers verwendet werden, weisen ein Reaktionsprodukt auf aus:

- A) einem festen Katalysatorbestandteil, aufweisend ein aktives Magnesiumhalogenid und eine Titanverbindung, die auf letzterem aufgetragen ist und zumindest eine Titan-Halogen-Bindung und eine Elektronendonatorverbindung enthält, die aus Ethern ausgewählt ist, die eine oder mehrere Etherfunktionen enthalten, und dadurch gekennzeichnet sind, dass sie unter normalen Bedingungen zu weniger als 60 mmol pro 100 g Chlorid einen Komplex mit wasserfreiem Magnesiumchlorid bilden und keine Austauschreaktionen mit $TiCl_4$ oder nur zu einem Anteil von weniger als 50 mol-% eingehen,
- B) einer Aluminiumalkylverbindung und wahlweise
- C) einem Elektronendonator, ausgewählt aus 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin oder Silicium-Verbindungen, die zumindest eine Si-OR-Bindung enthalten, wobei R ein Kohlenwasserstoffrest ist.

[0019] Die oben angeführten Katalysatoren [die hier als Katalysatoren (I) bezeichnet werden] sind in der offengelegten Europäischen Patentanmeldung Nr. 361 494 beschrieben. Andere Katalysatoren, die im Herstellungsverfahren der erfindungsgemäßen Polymere verwendet werden, umfassen das Reaktionsprodukt aus:

- A') einem festen Katalysatorbestandteil, aufweisend ein wasserfreies Magnesiumhalogenid in aktiver Form, auf das eine Titanverbindung aufgebracht ist, die zumindest eine Titan-Halogen-Bindung enthält, und eine Elektronendonatorverbindung, die aus dem Feststoff mit Al-Triethyl zu zumindest 70 mol-% extrahiert werden kann, wobei der Feststoff nach der Extraktion einen Oberflächenbereich von mehr als 20 m²/g hat,
- B') einer Aluminiumalkylverbindung und wahlweise
- C') einem Ether, der zwei oder mehr Etherfunktionen enthält und die Eigenschaft aufweist, dass er unter normalen Reaktionsbedingungen einen Komplex mit wasserfreiem Magnesiumchlorid zu weniger als 60 mmol pro 100 g Chlorid bildet.

[0020] Eine weitere Klasse Katalysatoren [hier später als Katalysatoren (III) bezeichnet], die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere verwendet werden, kann das Reaktionsprodukt aus den oben beschriebenen Bestandteilen (A), (B) und (C') umfassen.

[0021] Die Ether, die bei der Herstellung der Katalysatoren (I), (II) und (III) verwendet werden reagieren auf die Reaktionskriterien, die oben definiert worden sind und sind ausführlich in der oben angeführten Europäischen Patentanmeldungen beschrieben.

[0022] Die Untersuchungen, die es erlauben, diese Reaktionskriterien zu überprüfen, sind unten aufgeführt.

Untersuchung der Komplexbildung Ether/MgCl₂

[0023] In einem 100 ml-Flaskolben, der mit einem mechanischen Rührer mit fixiertem Rührblatt versehen ist, werden unter Stickstoffatmosphäre und in dieser Reihenfolge eingelegt:

70 ml wasserfreies n-Heptan

12 mmol wasserfreies MgCl₂, wie unten beschrieben aktiviert,

2 mmol Ether.

[0024] Den Inhalt lässt man 4 Stunden lang bei 60°C reagieren (Rührgeschwindigkeit 400 rpm), worauf er filtriert und mit 100 ml n-Heptan bei Zimmertemperatur gewaschen wird und anschließend unter Verwendung einer mechanischen Pumpe getrocknet wird. Nach Behandlung mit 100 ml Ethanol wird der Feststoff mit Hilfe quantitativer Gaschromatographie charakterisiert, um die Menge an Ether, die an ihn gebunden ist, zu bestimmen.

Untersuchung der Reaktivität mit TiCl₄ [für die Ether, die auf den katalytischen Bestandteil (A)] aufgebracht sind

[0025] In einem 25-ml-Reagenzglas, das mit einem Magnetrührer versehen ist, werden unter Stickstoffatmosphäre und in dieser Reihenfolge eingeführt:

10 ml wasserfreies n-Heptan

5 mmol TiCl₄

1 mmol Donator.

[0026] Man lässt den Inhalt bei 70°C 30 Minuten lang reagieren, worauf er auf 25°C abgekühlt wird und mit 90 ml Ethanol aufgeschlossen wird.

[0027] Die erhaltenen Lösungen werden mit Hilfe von Gaschromatographie analysiert, wobei das interne Standardverfahren verwendet wird, mit einem Gaschromatograph von Carlo Erba der Serie HRGC 5300, der mit einer Chrompack-CP-SIL-CB-Kapillarsäule mit einer Länge von 25 Metern.

[0028] Das Magnesiumchlorid, das bei der Komplexbildungsuntersuchung mit Ether verwendet wird, wird wie folgt hergestellt.

[0029] In dem Gefäß einer Vibrationsmühle (Vibromat von Siebtechnik) mit einer Kapazität von 1 Liter, das 1,8 kg Edelstahlkugeln mit einem Durchmesser von 16 mm enthält, werden unter Stickstoffatmosphäre 50 g wasserfreies MgCl₂ und 6,8 ml 1,2-Dichlorethan (DCE) eingeführt. Der Inhalt wird bei Zimmertemperatur 96 Stunden lang gemahlen, worauf der zurückgewonnene Feststoff bei 50°C über einen Zeitraum von 16 Stunden unter Vakuum gehalten wird, wobei eine mechanische Pumpe verwendet wird.

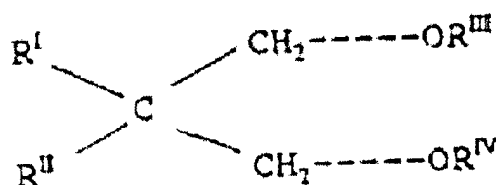
Charakterisierung des Feststoffes

Breite bei halber Peakhöhe der D110-Reflexion = 1,15 cm Gegenwart eines Halo mit einer maximalen Intensität bei 20 = 32,1 °

Oberflächenbereich (B.E.T.) – 125 m²/g

Restliches DCE = 2,5 Gew.-%.

[0030] Beispiele für bevorzugte Ether, die sowohl für die aufgetragenen Katalysatorbestandteile (A) [Katalysatoren (I) und (III)] als auch für die aufgetragenen Katalysatorbestandteile (C') [Katalysatoren (II) und (III)] verwendet werden sollen, sind die Diether der Formel



wobei R^I , R^{II} , die gleich oder verschieden sind, C_1 - C_{18} -Alkyl-, C_3 - C_{18} -Cycloalkyl- oder C_6 - C_{18} -Arylreste sind, R^{III} oder R^{IV} , die gleich oder verschieden sind, Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen sind.

[0031] Beispiele, die für diese Verbindungen stehen, sind 2-Isopropyl-2-isoamyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-cyclopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisopropyl-2,3-dimethylpropan.

[0032] Beispiele für feste Katalysatorbestandteile (A') [Katalysatoren (II)] sind im US-Patent Nr. 4 522 930 beschrieben, wie bereits dargelegt, enthält die obige Titanverbindung zumindest eine Ti-Halogen-Bindung und eine Elektronendonatorverbindung, die geeignet ist, mit Altriethyl unter Standard-Extraktionsbedingungen zumindest zu 70 mol-% extrahiert zu werden.

[0033] Nach der Extraktion hat der Feststoff einen Oberflächenbereich (B.E.T.) von zumindest $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und im allgemeinen in einem Bereich von 100 bis $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Elektronendonatorverbindungen, die bei der Herstellung der in dem US-Patent beschriebenen Katalysatorbestandteile verwendet werden kann, umfassen Ether, Ketone, Lactone, Elektronendonatorverbindungen, die N, P und/oder S-Atome enthalten, und spezifische Ester.

[0034] Neben den Estern in dem US-Patent Nr. 4 522 930 kann man ebenfalls Esterklassen verwenden, die im europäischen Patent Nr. 45 977 beschrieben worden sind.

[0035] Insbesondere sind Phthalsäureester geeignet, wie Diisobutyl-, Dioctyl- und Diphenylphthalat, Benzylbutylphthalat, die Malonsäureester, wie Diisobutyl- und Diethylmalonat, Alkyl- und Arylpivalat, Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylmaleat, Alkyl- und Arylcarbonate, wie Diisobutylcarbonat, Ethylphenylcarbonat und Diphenylcarbonat, Succinsäureester, wie Mono- und Diethylsuccinat. Die Phthalsäureester sind die bevorzugten Donatoren.

[0036] Die oben angeführten Katalysatorbestandteile (A) und (A') sind unter Verwendung verschiedener Verfahren hergestellt worden.

[0037] Zum Beispiel können das Magnesiumhalogenid (das im wasserfreien Zustand verwendet wird und weniger als 1 % Wasser enthält), die Titanverbindung und die Elektronendonatorverbindung unter Bedingungen, unter denen das Magnesiumhalogenid aktiviert wird, zusammen vermahlen werden, das vermahlene Produkt wird dann ein oder zwei Mal mit einem Überschuss an TiCl_4 bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 135°C behandelt, und wiederholt mit einem Kohlenwasserstoff gewaschen (wie z.B. Hexan), bis alle Chlorionen entfernt sind.

[0038] Nach einem anderen Verfahren wird das wasserfreie Magnesiumhalogenid nach bekannten Verfahren voraktiviert und dann dazu gebracht, mit einem Überschuss an TiCl_4 zu reagieren, das die Elektronendonatorverbindung in Lösung enthält. Die Temperatur während dieses Vorgangs bewegt sich ebenfalls von 80° bis 135°C . Wahlweise wird die Behandlung mit TiCl_4 wiederholt, und der Feststoff wird dann mit Hexan oder einem anderen Kohlenwasserstofflösungsmittel gewaschen, um alle Spuren von nicht abreagiertem TiCl_4 zu eliminieren.

[0039] Folgt man einem wieder anderen Verfahren, wird ein $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ -Addukt (insbesondere in Form kugelförmiger Teilchen), wobei n allgemein eine Zahl von 1 bis 3 ist und ROH bevorzugt Ethanol, Butanol oder Isobutanol ist, mit einem Überschuss von TiCl_4 zur Reaktion gebracht, das die Elektronendonatorverbindung in Lösung enthält. Die Temperatur bewegt sich im allgemeinen im Bereich von 80 bis 120°C . Der Feststoff wird dann isoliert und erneut mit TiCl_4 zur Reaktion gebracht, dann abgetrennt und mit einem Kohlenwasserstoff gewaschen, bis alle Chloridionen verschwunden sind.

[0040] Herstellungsverfahren dieser Art sind in dem US-Patent Nr. 4 399 054 beschrieben. Es ist ebenfalls möglich, das Magnesiumhalogenid auf poröse Träger, wie anorganische Oxide (Siliciumoxid oder Aluminiumoxid) und Styrolharze, aufzubringen. Beispiele für Katalysatorbestandteile, die erhalten werden, indem Mag-

nesium auf poröse anorganische Oxide aufgebracht werden, sind in den offengelegten Europäischen Patentanmeldungen Nr. 437 264 und 506 074 angegeben.

[0041] Styrolharze und ihre Verwendung als Träger sind in den Europäischen Patentanmeldungen Nr. 283 011 und 506 073 beschrieben.

[0042] Nach einem anderen Verfahren werden Magnesiumalkoholate und Chloralkoholate (die Chloralkoholate, die insbesondere nach dem in dem US-Patent Nr. 4 220 554 beschriebenen Verfahren hergestellt worden sind) mit einem Überschuss TiCl_4 zur Reaktion gebracht, das die Elektronendonatorverbindung in Lösung enthält, wobei unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen gearbeitet wird.

[0043] In dem festen Katalysatorbestandteil liegt die Titanverbindung, die als Ti bezeichnet wird, in einem Prozentanteil im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% vor. Die Menge der Elektronendonatorverbindung, die an den Feststoff gebunden bleibt (innerer Donator), beträgt im allgemeinen 5 bis 20 Mol-% in bezug auf das Magnesiumdihalogenid.

[0044] Die Titanverbindungen, die zur Herstellung der Katalysatorbestandteile verwendet werden können, sind Halogenide und Halogenalkoholate. Titan-tetrachlorid ist die bevorzugte Verbindung.

[0045] Befriedigende Ergebnisse können ebenfalls mit Titantrihalogeniden, insbesondere TiCl_3HR . TiCl_3ARA . und mit Halogenalkoholaten, wie TiCl_3OR erhalten werden, wobei R ein Phenylrest ist.

[0046] Die Reaktionen, die oben angegeben worden sind, führen zur Bildung von aktiviertem Magnesiumhalogenid. In der Literatur sind neben den soeben erwähnten andere Reaktionen bekannt, die zu der Bildung aktivierter Magnesiumhalogenide führen, ausgehend von Magnesiumverbindungen, die sich von den Halogeniden unterscheiden, wie zum Beispiel den Magnesiumcarboxylaten.

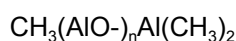
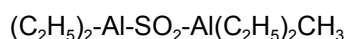
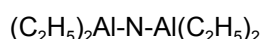
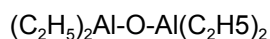
[0047] Die Aktivität der Magnesiumhalogenide in den festen Katalysatorbestandteilen können über die Tatsache beobachtet werden, dass in dem Röntgenspektrum des Katalysatorbestandteils die Reflexion mit der maximalen Intensität, die im Spektrum von nicht aktivierten Magnesiumhalogeniden auftritt (mit einem Oberflächenbereich von weniger als $3 \text{ m}^2/\text{g}$), nicht länger auftritt, sondern es statt dessen einen Halo mit einer maximalen Intensität gibt, die in bezug auf die Position der maximalen Reflexionsintensität des nicht aktivierten Magnesiumdihalogenids verschoben ist, oder über die Tatsache, dass die Reflexion mit der maximalen Intensität eine Breite bei halber Peakhöhe zeigt, die zumindest 30 % größer ist als die Reflexion, die im Spektrum des nicht aktivierten Mg-Halogenids auftritt.

[0048] Die aktivsten Formen sind jene, deren Röntgenspektrum einen Halo zeigt.

[0049] Von den Magnesiumhalogeniden ist Chlorid die bevorzugte Verbindung. Im Fall der aktivsten Form von Magnesiumchlorid zeigt das Röntgenspektrum der Katalysatorverbindung einen Halo anstelle der Reflexion, die bei einem Abstand von $2,56 \text{ \AA}$ ($2,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) im Spektrum des nicht aktivierten Chlorids auftritt.

[0050] Al-Alkylverbindungen, die als Co-Katalysatoren (B) verwendet werden können, umfassen die Al-Trialkyle, wie Al-Triethyl, Al-Triisobutyl, Al-Tri-n-butyl- und lineare oder zyklische Al-Alkyl-Verbindungen, die zwei oder mehrere Al-Atome enthalten, zwischen denen ein O- oder N-Atom oder eine SO_4 - oder SO_3 -Gruppe gebunden ist.

[0051] Beispiele für diese Verbindungen sind:



$(\text{AL-O})_n$

wobei n eine Zahl von 1 bis 20 ist.

[0052] Die Al-alkyl-Verbindung wird im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, dass das Al/Ti-Verhältnis im Bereich von 1 bis 1000 liegt.

[0053] Wie zuvor dargelegt, ist der Katalysatorbestandteil (C) [Katalysator (I)] aus Siliciumverbindungen, die zumindest eine Si-OR-Bindung ($R = \text{Kohlenwasserstoffrest}$) enthalten, und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin ausgewählt.

[0054] Beispiele für Siliciumverbindungen sind $(\text{tert.-Butyl})_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{Cyclohexyl})_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{Phenyl})_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2$.

[0055] Allgemein werden die Elektronendonatoren (C) und (C') in Mengen verwendet, die im Bereich von 0,002 bis 1 mol in bezug auf die Mole der Al-Alkyl-(B)-Verbindungen liegen.

[0056] Das Polymerisationsverfahren kann kontinuierlich oder satzweise nach bekannten Techniken durchgeführt werden, wobei in flüssiger Phase in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsvermittlers oder in der Gasphase oder unter Verwendung einer Kombination aus flüssigen und Gasverfahren gearbeitet wird.

[0057] Wasserstoff wird als Regulator für das Molekulargewicht verwendet. Bei vorgegebener Empfindlichkeit der oben beschriebenen Katalysatoren gegenüber Wasserstoff kann man Polymere mit einer MFR, die größer oder gleich 600 g/10 min. ist, herstellen, sogar wenn in flüssigem Monomer gearbeitet wird, wenn die Konzentration von Wasserstoff durch seine Löslichkeit begrenzt ist. Andererseits erlauben es die hohe Aktivität und Empfindlichkeit der oben beschriebenen Katalysatoren gegenüber Wasserstoff, in der Gasphase zu arbeiten, so dass Polymere mit geringen katalytischen Rückständen erhalten werden, insbesondere weniger als 10 ppm Titan und weniger als 90 ppm Chlorid.

[0058] Je höher der gewünschte MFR-Wert ist, um so größer ist die Menge an Molekulargewichtsregulator, insbesondere Wasserstoff, der bei der Polymerisation eingesetzt wird.

[0059] Diese Menge kann einfach experimentell bestimmt werden. Allgemein liegt sie im Bereich von 0,005 bis 0,02 mol pro Mol Monomer im Fall einer Polymerisation in flüssiger Phase, und von 0,08 bis 0,18 mol pro Mol Monomer bei der Gasphasenpolymerisation.

[0060] Die Reaktionszeit und Temperatur sind nicht entscheidend. Es ist jedoch am besten, wenn die Temperatur im Bereich von 20° bis 100°C liegt.

[0061] Die Katalysatoren können mit kleinen Mengen an Olefinen vorkontaktiert werden (Vorpolymerisation). Eine Vorpolymerisation wird erzielt, indem der Katalysator in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in Suspension gehalten wird (Hexan oder Heptan, zum Beispiel), und bei einer Temperatur im Bereich von Zimmertemperatur bis 60°C über einen Zeitraum polymerisiert wird, der ausreicht, um Mengen an Polymer zu produzieren, die zwischen dem 0,5 und 3-fachen des Gewichts an festem Katalysatorbestandteil liegen. Es kann ebenfalls in flüssigem Propylen bei den oben angegebenen Temperaturbedingungen durchgeführt werden, wobei Mengen an Polymer erzeugt werden, die 100 g pro g Katalysatorbestandteil erreichen.

[0062] Zusätzlich zu den oben beschriebenen Eigenschaften zeigen die Polymere der vorliegenden Erfindung, die mit den oben angegebenen Katalysatoren erhalten werden, keine Inversion bei der NMR-Analyse. Außerdem haben diese Polymere die Form nicht extrudierter Teilchen, da sie direkt bei der Polymerisation erhalten werden. Diese Form kann einfach reguliert werden, da sie von der Form des festen Katalysatorbestandteils (A) oder (A') abhängt, die von dem Polymer dubliziert wird.

[0063] Die bevorzugten sphärischen oder sphäroidalen Teilchen sind jene mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 4,5 mm und bevorzugt einer engen Teilchengrößenverteilung, d.h. bei denen der Durchmesser von zumindest 90 % der Teilchen im Bereich von 0,5 bis 3,5 mm liegt. Diese Art Teilchen kann erhalten werden, indem ein fester Katalysatorbestandteil verwendet wird, der gemäß dem Verfahren hergestellt wird, das in dem oben angegebenen US-Patent Nr. 4 499 054 beschrieben wird.

[0064] Die folgenden Beispiele werden zur Illustration angegeben, und nicht, um die vorliegende Erfindung einzuschränken. Die Eigenschaften der Polymere, über die in den Beispielen berichtet wird, sind nach den folgenden Verfahren gemessen worden:

Eigenschaft	Verfahren
– MFR	ASTMD1238L
– intrinsische Viskosität	bestimmt in Tetrahydronaphthalin bei 135°C
– Mw/Mz	gemessen mittels Gelpermeationschromatographie in o-Dichlorbenzol bei 135°C
– Schmelzpunkt	bestimmt mittels DSC (Differentialabtastrkalorimetrie) Die Proben werden vorher geschmolzen, indem die Temperatur auf 200°C erhöht wird und bei der besagten Temperatur 5 min gehalten wird. Sie werden dann auf 50°C abgekühlt und anschließend erneut auf den endgültigen Schmelzpunkt erhitzt. Sowohl während der Aufheiz- als auch während des Abkühlvorgangs wird die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 10°C/min geändert. Die angegebenen Schmelztemperaturen beziehen sich auf den höchsten Peak der DSC-Kurven, die während des zweiten Schmelzvorgangs erhalten werden.
– Unlöslichkeit in Xylol	siehe Anmerkung unten
– P.I. (Polydispersitätsindex)	siehe Anmerkung unten

Anmerkung: Bestimmung des Prozentsatzes, der in Xylol unlöslich ist

[0065] 2,5 g des Polymer werden unter Rühren bei 135°C in 250 ml Xylol gelöst. Nach 20 Minuten lässt man die Lösung auf 25°C immer noch unter Rühren abkühlen und lässt sie dann 30 Minuten lang ruhen.

[0066] Das Präzipitat wird mit Filterpapier filtriert, die Lösung unter Stickstoff stromverdampft und der Rückstand unter Vakuum bei 80°C getrocknet, bis ein konstantes Gewicht erreicht wird. Dann wird der Prozentsatz des Polymers in Gewicht berechnet, der bei Zimmertemperatur in Xylol lösbar ist. Der Prozentsatz in Gewicht des Polymeren, der bei Zimmertemperatur in Xylol unlöslich ist, wird als Isotaktizitätsindex des Polymers betrachtet. Der so erhaltenen Wert entspricht im wesentlichen dem Isotaktizitätsindex, der mittels Extraktion in kochendem n-Heptan bestimmt wird, der per Definition der Isotaktizitätsindex von Polypropylen ist.

Bestimmung: des Polydispersitätsindex (P.I.)

[0067] Diese Eigenschaft, die streng mit der Molekulargewichtsverteilung in dem zu untersuchenden Polymer verbunden ist, ist umgekehrt proportional zum Kriechwiderstand des Polymers im geschmolzenen Zustand. Dieser Widerstand, der bei niedrigem Modulwert, z.B. 500 Pa, Frequenzverhältnis der Module genannt wird, wird bei einer Temperatur von 200°C bestimmt, indem ein Rheomotormodell RMS-800 mit Parallelplatten verwendet wird, das von RHEOMETRICS (USA) vertrieben wird und bei einer Oszillationsfrequenz arbeitet, die von 0,1 rad/Sekunde auf 100 rad/Sekunde ansteigt. Aus dem Wert für das Frequenzverhältnis der Module kann der P.I. mit Hilfe der Gleichung:

$P.I. = 54,6 \cdot (\text{Frequenzverhältnis der Module}) - 1,76$, wobei das Frequenzverhältnis der Module definiert wird als

$$\text{Frequenzverhältnis der Module} = \frac{\text{Frequenz bei } G' = 500 \text{ Pa}}{\text{Frequenz bei } G'' = 500 \text{ Pa}}$$

abgeleitet werden, wobei G' das Speichermodul und G'' der Verlustmodul ist.

Beispiel 1

Herstellung des festen Katalysatorbestandteils

[0068] In einem 500-ml-Reaktor, der mit einer porösen Trennwand ausgestattet ist, werden bei 0°C 225 ml $TiCl_4$ eingeführt. Während des Rührens werden über einen Zeitraum von 15 Minuten 10,3 g des aus Mikroku-geln bestehenden $MgCl_2 \cdot 2 \cdot 1C_2H_5OH$ -Addukts, das wie unten beschrieben erhalten wird, zugegeben. Am Ende

der Zugabe wird die Temperatur auf 70°C gebracht, es werden 9 mmol 2-Isopropyl-2-isoamyl-1,3-dimethoxypropan zugegeben und der Inhalt wird auf 100°C erhitzt, wodurch es möglich wird, dass er bei dieser Temperatur zwei Stunden lang reagiert, worauf TiCl_4 abfiltriert wird. 200 ml TiCl_4 werden zugegeben und der Inhalt kann bei 120°C eine Stunde lang reagieren, worauf er abfiltriert wird und bei 60°C mit wasserfreiem Heptan gewaschen wird, bis alle Chloridionen aus dem Filtrat verschwunden sind.

[0069] Die Analyse des festen Bestandteils zeigt, dass er 17,4 Gew.-% Mg, 2,8 Gew.-% Ti und 164 Gew.-% Diether enthält. Das aus Mikrokugeln bestehende $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Addukt wird wie folgt hergestellt, 48 g wasserfreies MgCl_2 , 77 g wasserfreies $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und 830 g Kerosin werden unter Inertgas und bei Umgebungstemperatur in einen 2-Liter-Autoklaven eingeführt, der mit einem Turborührwerk und einem Tauchrohr ausgestattet ist. Der Inhalt wird auf 120° erhitzt, während gerührt wird, und das Addukt wird zwischen MgCl_2 und dem Alkohol ausgebildet, welches schmilzt und mit dem Dispergiermittel vermischt bleibt. Ein Stickstoffdruck von 15 atm wird in dem Autoklaven aufrechterhalten. Das Tauchrohr des Autoklaven wird extern mit Hilfe eines Heizmantels auf 120°C aufgeheizt. Es hat einen Innendurchmesser von 1 mm und seine Länge beträgt vom einen Ende des Heizmantels bis zum anderen 3 m.

[0070] Die Mischung wird mit einer Geschwindigkeit von 7 m/sec durch das Rohr im Kreis geführt.

[0071] Die Dispersion wird unter Rühren in einem 5-Liter-Kolben aufgefangen. Der Kolben enthält 2,5 l Kerosin und wird extern mit Hilfe einer Ummantelung gekühlt, wobei die Anfangstemperatur von -40°C beibehalten wird.

[0072] Die Endtemperatur der Emulsion beträgt 0°C. Das kugelförmige feste Produkt, das die dispergierte Phase der Emulsion bildet, wird durch Absetzenlassen und Filtration abgetrennt, dann mit Heptan gewaschen und getrocknet.

[0073] Alle obigen Arbeitsgänge werden in einer Inertgasatmosphäre ausgeführt.

[0074] 130 g $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ werden in Form fester kugelförmiger Teilchen mit einem maximalen Durchmesser von weniger als 500 Mikrons erhalten. Das Produkt wird im Stickstoffstrom bei Temperaturen, die nach und nach von 50°C auf 100°C erhöht werden vom Alkohol befreit, bis der Alkoholgehalt einen Wert von 2,1 mol pro Mol MgCl_2 erreicht.

Propylenpolymerisation

[0075] In einem 4-Liter-Edelstahlautoklaven, der mit einem U-Rührwerk versehen ist und kurz zuvor 1 Stunde lang bei 70°C mit einem Stickstoffstrom gespült worden ist, werden in einem Propylenstrom bei 30°C 80 ml wasserfreies n-Hexan, das 7 mg festen Katalysatorbestandteil enthält, und 7 mmol AlEt_3 zugeführt. Der Autoklav wird verschlossen und 19 Liter Wasserstoff werden zugeführt. Der Rührer wird in Bewegung gesetzt und 1,2 kg flüssiges Propylen werden eingespeist. Die Temperatur wird innerhalb von 5 Minuten auf 70°C gebracht und der Inhalt wird bei dieser Temperatur zwei Stunden lang polymerisiert. Daraufhin wird das nicht abreagierte Propylen entfernt, das Polymer zurückgewonnen und in einem 70°C heißen Ofen in einem Stickstoffstrom 3 Stunden lang getrocknet und dann charakterisiert.

[0076] 588 g Polymer werden erhalten (entsprechend einer Ausbeute von 84/kg/gKat), wobei das Polymer die folgenden Eigenschaften hat:

MFR	900 g/10 min
intrinsische Viskosität	0,5 dl/g
Mw	72 800
Mz	183 000
Schmelzpunkt	158°C
Unlöslichkeit in Xylol	96,3 %
P.I.	3,2
Ti	< 1 ppm
Cl	7 ppm

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung des festen Katalysatorbestandteils

[0077] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, wobei 6,75 mmol Diisobutylphthalat anstelle von Diether verwendet werden. Bei der Analyse weist der feste Bestandteil die folgenden Gehalte in bezug auf das Gewicht auf 19,1 % Mg, 2,8 % Ti und 9,7 % Diisobutylphthalat

Propylenpolymerisation

[0078] Der Vorgehensweise und den Bestandteilen von Beispiel 1 wird gefolgt, wobei 15 mg des festen Katalysatorbestandteils verwendet werden, der wie oben beschrieben hergestellt wurde, und zusätzlich zu AlEt₃ 0,7 mmol Phenyltriethoxysilan zugegeben werden. 20 Liter Wasserstoff werden verwendet.

[0079] 398 g Polymer werden erhalten (entsprechend einer Ausbeute von 26,5/kg/gKat), wobei das Polymer die folgenden Eigenschaften hat:

MFR	900g/10 min
intrinsische Viskosität	0,54 dl/g
M _w	76 000
M _z	227 000
Schmelzpunkt	158°C
Unlöslichkeit in Xylol	96,5 %
P.L	3,8
Ti	1 ppm
Cl	24 ppm

Beispiel 2

Propylenpolymerisation

[0080] Die Polymerisation wird in einem kontinuierlichen Verfahren in der Gasphase durchgeführt, wobei zwei in Reihe geschaltete Wirbelschichtreaktoren verwendet werden, die mit Vorrichtungen versehen sind, um das Produkt, das aus dem ersten Reaktor ausgetragen wird, in den zweiten Reaktor zu überführen. In der Gasphase werden Wasserstoff und Monomer kontinuierlich analysiert und zugeführt, um die gewünschten Konzentrationen konstant zu halten. Vor der Polymerisationsstufe wird der feste Katalysatorbestandteil (hergestellt wie in Beispiel 1) mit Aluminiumtriethyl in solchen Mengen in Kontakt gebracht (TEAL), dass das molare Verhältnis TEAL/Ti in einem Reaktor, der 20 Minuten lang bei 10°C gehalten wird, auf 68 gebracht wird. Der so erhaltene Katalysator wird dann in einen Reaktor überführt, der einen Überschuss an flüssigem Propylen enthält, und wird 10 Minuten lang bei 20°C vorpolymerisiert. Das Polymer wird dann in der Gasphase für die erste Polymerisationsstufe in den ersten Reaktor überführt, worauf das erhaltene Polymer in den zweiten Reaktor überführt wird, um die Polymerisation zu vervollständigen. Das molare Verhältnis TEAL/Ti wird während der Polymerisation bei 68 gehalten.

[0081] Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Ausbeute ist 7 kg/g Katalysator, und das Polypropylen hat die folgenden Eigenschaften:

MFR	1500 g/10 min.
intrinsische Viskosität	0,35 dl/g
M _w	57 000
M _z	158 000
Schmelzpunkt	156°C
Unlöslichkeit in Xylol	97,2 %
P.L	3,0
Ti	4
Cl	80

Tabelle 1

Erster Reaktor in der Gasphase

Temperatur, °C	70
Druck, atm	18
Verweilzeit, min.	80
H ₂ /C ₃ (mol)	0,15

Zweiter Reaktor in der Gasphase

Temperatur, °C	95
Druck, atm	20
Verweilzeit, min.	140
H ₂ /C ₃ (mol.)	0,1

[0082] Die kristallinen Propylen-Homopolymere und -Copolymere dieser Erfindung können ohne weiteres zu Fasern oder Elementarfäden versponnen werden und die so hergestellten Fasern oder Elementarfäden können zur Herstellung von Faserflor, insbesondere Vliesfaserflor verwendet werden. Die Faserflöre können verwendet werden, um Stoffe herzustellen, insbesondere Vliesstoffe. Die Faserflöre und Stoffe, die durch Schmelzblasverfahren aus diesen Fasern hergestellt worden sind, haben hervorragende Eigenschaften gegenüber Faserflören und Stoffen, die aus Fasern hergestellt wurden, die aus Polymeren erhalten wurden, die durch thermische Abbauprozesse hergestellt worden sind oder durch bekannte Polymerisationsverfahren, die bekannte Katalysatoren verwenden. Die Faserflöre und Stoffe, die durch Schmelzspinnverfahren aus Fasern hergestellt worden sind, haben eine hervorragende Zugfestigkeit und Weichheit gegenüber Faserflören und Stoffen, die aus Fasern hergestellt wurden, die aus Polymeren erhalten werden, die durch thermische Abbauprozesse hergestellt worden sind oder durch bekannte Polymerisationsverfahren, die bekannte Katalysatoren verwenden.

[0083] Andere Merkmale, Vorteile und Ausführungsformen der hier offenbarten Erfindung werden den Durchschnittsfachleuten nach dem Lesen der vorangegangenen Offenbarung offensichtlich sein. Im Hinblick darauf können Variationen und Modifikationen dieser Ausführungsformen vorgenommen werden, ohne sich von der Idee und aus dem Rahmen der Erfindung zu entfernen, wie sie beschrieben und beansprucht ist, obwohl spezifische Ausführungsformen der Erfindung besonders genau beschrieben worden sind.

Patentansprüche

1. Kristalline Propylen-Homopolymere und -Copolymere, aufweisend bis zu 15 Mol.-% Ethylen und/oder C₄-C₈- α -Olefine, die durch Polymerisation hergestellt sind und Werte niedriger als oder gleich 3,7 für den Polydispersitätsindex, Werte höher als oder gleich 140 000 für Mz bei einer Schmelzflussgeschwindigkeit im Bereich von 1000 bis 2000 g/10 min. haben.

2. Kristalline Propylen-Homopolymere und -Copolymere, aufweisend bis zu 15 Mol.-% Ethylen und/oder C₄-C₈- α -Olefine, die durch Polymerisation hergestellt sind, und Werte von 2,5 bis niedriger als oder gleich 3,7 für den Polydispersitätsindex, Werte von 100 000 bis 60 000 für Mw bei einer Schmelzflussgeschwindigkeit im Bereich von 600 bis 1000 g/10 min haben.

3. Kristalline Homopolymere und Copolymere nach Anspruch 2 mit Werten von 100 000 bis 70 000 für Mw bei einer Schmelzflussgeschwindigkeit im Bereich von 800 bis 1000 g/10 min..

4. Kristalline Homopolymere nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Index der Isotaktizität größer oder gleich 95 % und einem Schmelzpunkt höher als oder gleich 150°C.

5. Kristalline Propylen-Homopolymere und -Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, die weniger als 10 ppm Ti und weniger als 90 ppm Cl enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung kristalliner Propylen-Homopolymerer und -Copolymerer nach Anspruch 1 oder 2 durch Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines Katalysators, aufweisend das Reaktionsprodukt aus:

A) einem festen Katalysatorbestandteil, aufweisend ein aktives Magnesiumhalogenid und eine Titanverbin-

derung, die auf letzterem aufgetragen ist und zumindest eine Titan-Halogen-Bindung und eine Elektronendonator-Verbindung enthält, die aus Ethern ausgewählt ist, die eine oder mehrere Etherfunktionen enthalten, und dadurch gekennzeichnet sind, dass sie unter normalen Bedingungen zu weniger als 60 mmol pro 100 g Chlorid einen Komplex mit wasserfreiem Magnesiumchlorid bilden und keine Austauschreaktionen mit TiCl_4 oder nur zu einem Anteil von weniger als 50 mol-% eingehen,

B) einer Aluminiumalkylverbindung und wahlweise

C) einem Elektronendonator, ausgewählt aus 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin oder Silicium-Verbindungen, die zumindest eine Si-OR-Bindung enthalten, wobei R ein Kohlenwasserstoffrest ist,

oder in Gegenwart eines Katalysators, aufweisend das Reaktionsprodukt aus

A') einem festen Katalysatorbestandteil, aufweisend ein wasserfreies Magnesiumhalogenid in aktiver Form, auf das eine Titanverbindung aufgebracht ist, die zumindest eine Titan-Halogen-Bindung enthält, und eine Elektronendonatorverbindung, die aus dem Feststoff mit Al-Triethyl zu zumindest 70 mol-% extrahiert werden kann, wobei der Feststoff nach der Extraktion einen Oberflächenbereich von mehr als $20 \text{ m}^2/\text{g}$ hat,

B') einer Aluminiumalkylverbindung und wahlweise

C') einem Ether, der zwei oder mehr Etherfunktionen enthält und die Eigenschaft aufweist, dass er unter normalen Reaktionsbedingungen einen Komplex mit wasserfreiem Magnesiumchlorid zu weniger als 60 mmol pro 100 g Chlorid bildet,

oder in Gegenwart eines Katalysators, der das Reaktionsprodukt aus den oben beschriebenen Bestandteilen (A), (B) und (C') aufweist,

wobei die Polymerisation der Monomere in Gegenwart der Katalysatoren, die das Reaktionsprodukt der Bestandteile (A), (B) und (C) oder (A'), (B') und (C) oder (A), (B) und (C') aufweisen, durchgeführt wird, indem eine Menge Wasserstoff im Bereich von 0,005 bis 0,02 mol pro Mol Monomer im Fall einer Polymerisationsreaktion in flüssigem Monomer und von 0,08 bis 0,18 mol pro Mol Monomer im Fall einer Polymerisation in der Gasphase verwendet wird.

7. Faser, hergestellt aus den kristallinen Propylen-Homopolymeren und/oder -Copolymeren der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5.

8. Gewebe- oder Vliesfaserflor, hergestellt aus der Faser nach Anspruch 7.

9. Fasermaterial, hergestellt aus dem Faserflor nach Anspruch 8.

10. Gewebe oder Vliesfaserflor nach Anspruch 8, wobei es sich bei dem Vliesfaserflor um ein Vlies handelt, das mittels Schmelzblas- oder Schmelzspinnverfahren hergestellt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen