



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

160 454

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 4/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 F/ 2309 528
(31) 252.661

(22) 19.06.81
(32) 22.04.81

(44) 03.08.83
(33) US

(71) siehe (73)
(72) MIRO, NEMESIO D.;KAUS, MALCOLM J.;US;
(73) DART INDUSTRIES INC, LOS ANGELES;US;
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KATALYSATORTRÄGERS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers für den Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation. Ziel der Erfindung ist, den Katalysator auf wirtschaftliche Weise unter Verringerung des Energieverbrauchs und der Umweltverschmutzung herzustellen und dabei einen Katalysator zu erhalten, mit dem Polyolefine in guter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten werden. Erfindungsgemäß wird eine erste titaniumfreie, partikuläre, zum Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation geeignete Substanz mit einem zweiten Feststoff zwecks Bildung eines titaniumfreien, partikulären Trägergemisches durchsetzt, wobei sich dieser zweite Feststoff von der genannten ersten partikulären Substanz unterscheidet, substantiell aber den gleichen strukturellen Aufbau besitzt. Nach diesem Durchsetzen wird dem so erhaltenen partikulären Trägergemisch eine organische Elektronendonatorverbindung appliziert, wobei mindestens ein Teil der genannten Elektronendonatorverbindung mit dem genannten zweiten Feststoff zumindest auf der Oberfläche der genannten partikulären Trägermischung reagiert, um somit einen titaniumfreien, festen, partikulären Katalysatorträger herzustellen, welcher eine geringere spezifische Oberfläche als die genannte partikuläre Trägermischung aufweist.

Berlin, den 12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8

- 1 -

Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers.

Inbesondere bezieht sich die Erfindung auf einen hochwirksamen Trägerkatalysator zur Produktion von Polyolefinen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Organometallische Verbindungen sind in Kombination mit Übergangsmetallverbindungen verwendet worden, um die Erzeugung von Ethylen- und Alphaolefinpolymeren mit hoher relativer Molekülmasse zu katalysieren sowie um unter deren Einsatz wiederum Polymere mit hoher sterischer Regelmäßigkeit zu produzieren.

Die bei diesen Verfahren verwendeten basischen Katalysatoren werden durch Kombination eines Übergangsmetallsalzes mit einem Metallalkyl oder Hydrid gebildet. Häufig werden Titaniumtrichlorid und ein Aluminiumalkyl wie etwa Triethylaluminium oder Diethylaluminiumchlorid verwendet. Derartige Katalysatoren weisen jedoch allgemein eine niedrige Produktivität auf und bilden nur Polymere mit geringer sterischer Regelmäßigkeit.

Isotaktisches Polypropylen entsteht aus einer Kopf-Schwanz-Verkettung der Monomereinheiten, in deren Ergebnis alle asymmetrischen Kohlenstoffatome die gleiche Konfiguration

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 2 -

aufweisen. Eines der Maße für den prozentualen Anteil an isotaktischem Isomer in dem entstandenen Polymer ist der isotaktische Index. Ataktisches Polypropylen resultiert aus einer zufallsweisen Verkettung der Monomereinheiten. Isotaktisches Polypropylen ist ein außerordentlich nützliches industrielles Erzeugnis von hoher Reißfestigkeit, Härte, Steifigkeit, Stoßelastizität, Durchsichtigkeit und verbessertem Oberflächenglanz. Polypropylen findet industriell in den Anwendungsgebieten des Spritzgießens sowie der Fein- und Grobfolie- wie auch der Filament- und Faserherstellung breiteste Verwendung. Technisch brauchbares Polypropylen enthält notwendigerweise das sterisch regelmäßige oder isotaktische Isomer. Für die meisten Anwendungsgebiete muß das unter Verwendung derartiger basischer Katalysatoren erzeugte Polymer extrahiert werden, um das ataktische (nicht sterisch regelmäßige) Polymer zu entfernen und somit den prozentualen Anteil an isotaktischem (sterisch regelmäßigem) Polymer im Finalprodukt zu steigern. Das mit Hilfe dieses Verfahrens erzeugte Polymer muß darüber hinaus auch entascht werden, um den Katalysatorüberschuß zu entfernen. Die zusätzlichen Produktionsschritte der Polymer-Extraktion und Polymer-Entaschung steigern die Kosten des mit diesen basischen Katalysatoren hergestellten Polymers beträchtlich.

Die erste Verbesserung an diesen Katalysatoren ergab sich aus dem Einsatz von vermischtem Titaniumtrichlorid und Aluminiumtrichlorid als eines Katalysators mit einem Aluminiumalkyl-Kokatalysator.

Spätere Verbesserungen richteten sich auf die Trägerkatalysatoren. Viele frühere Trägerkatalysatoren beruhten auf den

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 3 -

Reaktionsprodukten von Oberflächenhydroxyl enthaltenden Verbindungen mit Übergangsmetallverbindungen. Beispiele hierfür umfassen das Reaktionsprodukt einer Übergangsmetallverbindung mit einem Hydroxychlorid eines bivalenten Metalls wie beispielsweise mit $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ (GB^{-PS} 1 024 336), mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (BE-PS 726 832; 728 002 und 735 291) sowie mit SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 und MgO (GB^{-PS} 969 761; 969 767; 916 132 und 1 038 882).

Einige spätere Trägerkatalysatoren beruhten auf den Reaktionsprodukten von Magnesiumalkoxiden mit Übergangsmetallverbindungen. Zu den Beispielen hierfür gehört das Reaktionsprodukt einer Übergangsmetallverbindung mit $\text{Mg}(\text{OR})_2$ (US-PS Nr. 3 644 318 und BE-PS Nr. 737 778; 743 325 und 780 530).

Andere Trägerkatalysatoren wurden auf der Grundlage der Reaktionsprodukte von Magnesiumchlorid mit Übergangsmetallverbindungen hergestellt. Titaniumverbindungen wurden mit MgCl_2 (US-PS Nr. 3 642 746 und Belgische Patente Nr. 755 185; 744 221 und 747 846) zur Reaktion gebracht.

Beschleunigte Katalysatoren ergeben sich aus den Zusätzen von bestimmten Lewis-Basen (Elektronendonatoren) zum Katalysatorsystem. In bestimmten Situationen ist der Elektronendonator während der Herstellung des Katalysators mit Titaniumtrichlorid kombiniert worden. Zu den Elektronendonatoren gehörten die Ether, Ester, Amine, Ketone und Nitroaromaten. Wenn auch die beschleunigten Katalysatoren den isotaktischen Index des Polymers verbesserten, so waren sie trotzdem allgemein noch nicht in der Lage, ein Polymer in solcher Qualität und Quantität herzustellen, das die Elimination von Polymerextraktion und Polymerentaschung

230952 8 - 4 -

zwecks Beseitigung des Katalysatorrückstandes erlaubt hätte.

Kürzlich ist im US-PS 4 149 990 eine Katalysatorkomponente beschrieben worden, deren Ausbeute so hoch ist, daß sie offenbar ausreicht, um die Schritte der Polymerentaschung und Polymerextraktion zu eliminieren. Dieser Katalysator ist jedoch in Lösung produziert worden und erfordert somit eine Katalysatorwäsche.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens zur Herstellung eines neuen hochwirksamen Katalysatorträgers für die Produktion von Polyolefinen, mit dem der Energieverbrauch und die Umweltverschmutzung verringert werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Katalysatorträger zur Verfügung zu stellen, bei dessen Anwendung ein Polymer mit hinreichend hoher Isotaktizität und hinreichend niedrigem Rückstandsgehalt gebildet wird, das wiederum in der Lage ist, ohne Polymerextraktion oder Polymerentaschung eingesetzt zu werden.

Die Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung wird mittels Durchsetzen eines partikulären festen Katalysator-Trägerstoffes mit einem zweiten festen, mit dem erstgenannten Stoff im wesentlichen isostrukturellen Material hergestellt. Durch Reagieren von mindestens einem Teil einer ersten organischen Elektronendonator-Komponente mit dem zweiten Feststoff zumindest auf der Oberfläche des Trägers (um dessen

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 5 -

Oberfläche zu verringern) wird ein besonderer partikulärer fester, titaniumfreier Katalysator-Trägerstoff hergestellt. Mindestens auf die Oberfl.äche des Trägerstoffes wird eine polymerisationsaktive Übergangsmetallverbindung - vorzugsweise eine flüssige Titaniumverbindung - angelagert, um somit eine feste, titaniumhaltige Katalysatorkomponente zu produzieren. Wahlweise kann eine zweite organische Elektronendonatorverbindung entweder vor dem oder aber gleichzeitig mit dem Übergangsmetall mit dem Trägerstoff in Berührung gebracht werden. Jegliches Zusammenfügen von Stoffen erfolgt dabei vorzugsweise unter Abwesenheit eines Lösungsmittels oder eines im Überschuß befindlichen flüssigen Reaktanten in einer Schwingmühle oder Kugelmühle. Auf diese Weise wird ein verbesserter, hochwirksamer Katalysatorbestandteil mit einer niedrigen spezifischen Oberfläche von weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ hergestellt.

Die Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung überwindet eine Reihe von Nachteilen der bekannten, dem neuesten Stand der Technik entsprechenden Katalysatoren. Die Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung überwindet nicht nur jene Nachteile, die mit der Polymerisierung von Alphaolefinen zwecks Herstellung befriedigender industrieller Polymere verbunden sind, es wird darüber hinaus ein Polymer von herausragenden Eigenschaften erzeugt. Des weiteren zeigt die Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung herausragende Eigenschaften, wobei sie mit Hilfe eines Verfahrens hergestellt wird, welches nicht nur beträchtliche ökonomische Vorteile bietet, sondern das zusätzlich den Energieverbrauch und die Umweltverschmutzung gegenüber den Verfahren nach dem bisherigen neuesten Stand der Technik verringert.

- 6 -

230952 8 - 6 -

Die vorliegende Erfindung liefert einen hochwirksamen Trägerkatalysator-Bestandteil zum Gebrauch in der Polymerisierung von Olefinen und dabei insbesondere Alphaolefinen. Obwohl die Katalysatorkomponente lediglich in der Homoproduktion von Propylen, Ethylen und 1-Buten verwendet worden ist, darf angenommen werden, daß der Katalysator ebenfalls befriedigende Homopolymere oder Kopolymere von anderen Alphaolefinen und Dienen niedriger relativer Molekülmassen produzieren wird.

Es wird davon ausgegangen, daß eine Trägerkatalysator-Komponente verwendet werden muß, um die hohe Produktivität und sterische Regelmäßigkeit zu erreichen, welche erforderlich ist, um ein Polymer mit hinreichend hoher Isotaktizität niedrigem Rückstandsgehalt zu bilden, das wiederum in der Lage ist, ohne Polymerextraktion oder Polymerentaschung eingesetzt zu werden.

Es wird angenommen, daß ein im wesentlichen mit Titaniumverbindungen isostruktureller fester einzelner Trägerstoff, der möglicherweise die Kokristallisation mit diesen Titaniumverbindungen gestattet, den besten Träger darstellen wird.

Den Nukleus des verbesserten Trägers bildet ein festes partikuläres Material, welches aus der aus IIA- und IIIA-Salzen sowie Salzen der multivalenten Metalle der ersten Übergangsreihe mit Ausnahme von Kupfer bestehenden Gruppe ausgewählt wurde. Die Magnesium- und Mangansalze stellen die nach heutiger Auffassung bestgeeigneten festen partikulären Trägerstoffe dar. Die Magnesium- und Mangan-dihalogenide, -alkyloxide, -aryloxide und deren Kombinationen sind in Fachkreisen als befriedigend vorgeschlagen

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 7 -

worden. Bevorzugte Trägerbasen sind $M(OR)_nX_{2-n}$, in denen M für Magnesium oder Mangan steht, R ein Alkyl oder Aryl ist, X einem Halogenid entspricht und n für 0, 1 oder 2 steht.

Beispiele hierfür umfassen $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2 , MgF_2 , $Mg(OCH_3)_2$, $Mg(OCH_2CH_3)_2$, $Mg(OC_6H_5)_2$ und Kombinationen derselben. In der bevorzugten Verkörperung bilden die Magnesiumdihalogenide und dabei speziell Magnesiumdichlorid, den festen partikulären Trägerstoff.

Magnesiumdichlorid wird insbesondere wegen seiner als Bestandteil von Katalysatorkomponenten gegebenen hohen Produktivität und der geringeren Schädlichkeit seines Rückstandes im erzeugten Polymer bevorzugt.

Auf Grund der Wasser- und Luftreaktivität der Katalysatorkomponente muß gesichert werden, daß der Wassergehalt des festen partikulären Trägerstoffes niedrig genug ist, um die katalytische Aktivität nicht zu beeinträchtigen. Aus diesem Grunde sollte das in der bevorzugten Verkörperung als Trägermaterial verwendete Magnesiumdichlorid wasserfrei sein.

Wasserfreies Magnesiumdichlorid wird durch 4-stündiges Trocknen unter einer HCl-Decke bei $350^\circ C$ oder unter Zuhilfenahme anderer konventioneller Mittel hergestellt.

Entsprechend einem anderen charakteristischen Merkmal der vorliegenden Erfindung wird ein dehydrierendes, mit dem vorhandenen Wasser reagierendes Agens genutzt, um unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein leichtflüchtiges Reaktionsprodukt und einen Rückstand zu bilden, der die Alphaolefin-Polymerisierung nicht nachteilig beeinflusst. Derartige dehydrierende Agenzien umfassen die Silikon-

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 8 -

Tetrahalogenide, Calciumkarbid und Calciumhydrid. Diese Agenzien können vorzugsweise durch Zerkleinerung in einer Schwingmühle oder Kugelmühle gemeinsam mit einem wasserhaltigen, festen, partikulären Trägermaterial vor der Produktion der Katalysatorkomponente zur Reaktion gebracht werden.

Zu diesem Zweck ist in der bevorzugten Verkörperung Silikontetrachlorid als wirksames dehydrierendes Agens angewendet worden. Silikontetrachlorid dehydrierte in wirkungsvoller Weise wasserhaltige Magnesiumdichlorid-Trägerstoffe und hatte dabei überraschenderweise keine offensichtliche Wirkung auf die Aktivität des entstehenden Katalysators. Vorzugsweise wird lediglich die Menge an dehydrierendem Agens verwendet, welche ausreicht, um mit dem vorhandenen Wasser zu reagieren. Das molare Verhältnis von Silikontetrachlorid zu dem im Trägermaterial vorhandenen Wasser sollte etwa 0,5 : 1 betragen.

Entsprechend einem anderen charakteristischen Merkmal der vorliegenden Erfindung kann der Katalysatorträger, der einen festen partikulären Trägerstoff, zumindest das Reaktionsprodukt von einem Teil des darin enthaltenen Wassers sowie ein dehydrierendes Agens (vorzugsweise Silikontetrachlorid) umfaßt, in Verbindung mit jedweden herkömmlichen Mittel benutzt werden, um einer polymerisationsaktiven Übergangsmetallverbindung angelagert zu werden. Bevorzugt wird die gleichzeitige Zerkleinerung in Abwesenheit eines Lösungsmittels. Andersgeartete Lösungsmittelf Verfahren besitzen den Nachteil der Unabdingbarkeit zusätzlicher Wasch-Schritte.

Nach dieser Reaktion kann das entstandene Produkt als fe-

12. 12. 1981
C 08 F/ 230 952/8
59 225 18

230952 8 - 9 -

stes, partikuläres Katalysator-Trägermaterial bei der Erzeugung irgendeiner jener Katalysatorkomponenten verwendet werden, die normalerweise freier partikulärer Träger und dabei insbesondere wasserfreier Magnesiumdichlorid-Träger bedürfen.

Ein weiteres wichtiges charakteristisches Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines zweiten - vorzugsweise ebenfalls mit oktaedrischem Titanium isostrukturellen - Feststoffes in Ergänzung des festen partikulären Trägermaterials. Vorzugsweise unterscheidet sich dieser zweite Feststoff vom festen partikulären Trägermaterial, besitzt aber im wesentlichen die gleiche Struktur wie dieses. Dieser zweite Feststoff wird vorzugsweise aus Salzen der Gruppe IIIA - speziell den Halogeniden Phosphortrichlorid oder Phosphor-oxytrichlorid - ausgewählt. Im bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung wird dieser zweite Feststoff gleichzeitig mit dem festen partikulären Trägerstoff und wahlweise auch gleichzeitig mit dem dehydrierenden Agens zerkleinert. Gegenwärtig werden die Aluminium-Trihalogenide und dabei insbesondere Aluminiumtrichlorid als zweiter Feststoff bevorzugt. Das bevorzugte molare Verhältnis von Trägerstoff zu zweitem Feststoff - vorzugsweise Magnesiumdichlorid zu Aluminiumtrichlorid - beträgt etwa 8 : 0,75 bis 8 : 1,5.

Wird mit einem wasserfreien festen, partikulären Trägerstoff begonnen, dann werden der Trägerstoff und der zweite Feststoff (vorzugsweise Magnesiumdichlorid und Aluminiumtrichlorid) zunächst miteinander in Berührung gebracht, d. h. bevorzugterweise in einer Schwingmühle oder Kugelmühle oder einer anderen, ähnlichen Apparatur mit Mischwirkung gleichzeitig zerkleinert. Dabei wird eine innige Beimischung zumindest vom Magnesiumdichlorid und vom Aluminiumtrichlorid gebildet;

12. 12. 1981
C 08 F/ 230 952/8
59 225 18

230952 8 - 10 -

bei Bedarf kann eine feste Lösung der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot (1/X) \text{AlCl}_3$ hergestellt werden.

Das Aluminiumtrichlorid kann als agglomerierendes Agens wirken, da die spezifische Oberfläche der Beimischung oder festen Lösung ziemlich klein ist und im allgemeinen etwa $4 \dots 6 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.

Ein zusätzliches charakteristisches Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Verknüpfung einer ersten organischen Elektronendonatorverbindung mit diesem Träger zwecks Erzeugung eines verbesserten Trägers. Es wird angenommen, daß zumindest eine Teilmenge dieser ersten Elektronendonatorverbindung mit dem zweiten Stoff reagiert, um zumindest auf der Oberfläche des Trägers ein Reaktionsprodukt zu bilden. Die Bildung dieses Produktes hat eine verminderte spezifische Oberfläche des Trägers zum Ergebnis, was möglicherweise auf das Blockieren der Poren des Trägers zurückzuführen ist. Der so erhaltene Träger weist im allgemeinen eine spezifische Oberfläche von weniger als etwa $2 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Beim Reagieren der Elektronendonatorverbindung mit dem zweiten Feststoff soll vorzugsweise mindestens eine Komponente dieser Elektronendonatorverbindung ein leichtflüchtiges Nebenprodukt bilden. Eine solche Komponente wird häufig eine Alkylgruppe mit weniger als 7 Kohlenstoffatomen wie vorzugsweise eine Methyl- oder Ethylgruppe sein.

Diese Elektronendonatorverbindung kann aus organischen Verbindungen mit mindestens einem Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom ausgewählt werden, wobei jenes Atom als Elektronendonatoratom fungiert. Beispiele für derartige Elektronendonatoren sind Ether, Ester, Ketone,

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 11 -

Aldehyde, Alkohole, Karbonsäuren, Phenole, Thioether, Thioester, Theoketone, Amine, Amide, Nitrile, Isozyanate, Phosphite und Phosphine. Die bevorzugten Elektronendonatorverbindungen sind die aromatischen Ether und die Ester, insbesondere die Alkylarylether und die Alkylester von Karbonsäuren. Diese hervorstechende Eignung dürfte durch die Existenz der Pi-Elektronen des den Elektronendonatoratomen benachbarten aromatischen Ringes bedingt sein. Das bevorzugte molare Verhältnis von festem partikulärem Trägermaterial zu erster Elektronendonatorverbindung beträgt in der bevorzugten Verkörperung - Magnesiumdichlorid zu Anisol - ungefähr 8 : 0,5 bis 8 : 2,0 mit einer ganz speziell bevorzugten Variante von etwa 8 : 1 bis 8 : 1,5. Das molare Verhältnis von erster Elektronendonatorverbindung zu zweitem Feststoff sollte etwa 1 : 1 betragen.

Nach dem jetzigen Stand der Erkenntnis gilt Methylphenylether als der wirkungsvollste erste Elektronendonator. Diese besondere Eignung könnte ihre Ursache in der geringen sterischen Hinderung der Methylgruppe wie auch in ihrer induktiven Wirkung zusätzlich zum vorstehend diskutierten Vorteil des aromatischen Ringes haben. Bei der Reaktion von Methylphenylether mit dem zweiten Feststoff wird des weiteren eine in hohem Maße flüchtige Methanableitung gebildet. Obwohl über deren exakten Verlauf keine vollständige Klarheit besteht, wird nichtsdestoweniger angenommen, daß die Etherbindungs-O-Verbindungsstücke mit dem Aluminium des Trägerstoffes oder mindestens einem Teil desselben reagieren, um ein gemischtes Phenoxid und ein flüchtiges Methylchlorid zu produzieren. Siehe hierzu die diesbezügliche und im vorliegenden Text referierte US-Anmeldung der Serien-Nr. 217 630. Obwohl über die vollständige Reaktion und die Struktur des Trägerstoffes gegenwärtig noch

230952 8

- 12 -

keine Klarheit besteht, wird es als möglich erachtet, daß das Reaktionsprodukt des Methylphenylethers und des Aluminiumtrichlorids die spezifische Oberfläche des Trägers durch Blocken der Poren im Magnesiumdichlorid-Träger verringert.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung beschäftigt sich vor allem mit der anfänglichen Ko-Zerkleinerung der obengenannten drei Komponenten, um einen verbesserten titaniumfreien Katalysatorträger zu gewinnen. Obwohl es möglich ist, alle drei Komponenten gleichzeitig zu vermischen, hat es sich gezeigt, daß bessere Ergebnisse mit anfänglichem Durchsetzen von festem, partikulärem Trägermaterial mit zweitem Feststoff (vorzugsweise Magnesiumdichlorid und Aluminiumtrichlorid) sowie darauffolgendes Zusetzen und Reagieren der organischen Elektronendonatorverbindung (vorzugsweise Methylphenylether) erzielt werden. Wie bereits oben festgestellt wurde, kann ein dehydrierendes Agens (vorzugsweise Silikontetrachlorid) dem festen partikulären Trägerstoff vorab beigemischt werden, um mit diesem zu reagieren und irgendwelches unerwünschtes Wasser zu entfernen.

Zusätzlich zu dem durch das obige Verfahren produzierten verbesserten titaniumfreien Katalysator-Trägerstoff kann die Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung eine zweite organische Elektronendonatorverbindung enthalten. Diese Elektronendonatorverbindung kann die sterische Regelmäßigkeit des Polymers durch Verflechtung oder Reagieren mit dem partikulären Träger und damit auch Verbinden mit der aktiven Übergangsmetallverbindung steigern, wodurch ein stabiles Templat entsteht, auf dem sich das Polymer bilden kann. Diese Elektronendonatorverbindung kann aus der gleichen Gruppe ausgewählt werden, aus der auch der primäre

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 13 -

Elektronendonator ausgewählt wurde; es kann sich um die gleiche oder um eine differente Verbindung handeln. Aus den gleichen Gründen, wie sie oben bereits genannt wurden, wird jedoch angenommen, daß die Alkylarylether und die Alkylester von Karbonsäuren (aber speziell die Ester) die besten Ergebnisse liefern. Die wirksamsten Katalysatorkomponenten sind insbesondere dadurch hergestellt worden, daß Ethylbenzoat als zweiter Elektronendonator verwendet wurde.

Das bevorzugte molare Verhältnis von festem, partikulärem Trägerstoff zu zweiter Elektronendonatorverbindung beträgt in der bevorzugten Verkörperung von Magnesiumdichlorid zu Ethylbenzoat ungefähr 8 : 0,8 bis 8 : 1,2. Die zweite Elektronendonatorverbindung sollte vorzugsweise im Überschuß gegenüber der aktiven Übergangsmetallverbindung zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von zweiter Elektronendonatorverbindung zu aktiver Übergangsmetallverbindung beträgt in der am meisten bevorzugten Variante der bevorzugten Verkörperung (Ethylbenzoat zu Titaniumtetrachlorid) ungefähr 1,6 : 1 bis 2,4 : 1. Diese zweite Elektronendonatorverbindung kann dem Träger vor, während oder nach dem Zusetzen der aktiven Übergangsmetallverbindung hinzugegeben und beigemischt werden. In einer anderen Verkörperung kann diese zweite Elektronendonatorverbindung mit der aktiven Übergangsmetallverbindung vor dem Zusetzen der daraus entstehenden Komplexverbindung zum verbesserten Trägerstoff kombiniert werden.

Der finale Bestandteil der Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung ist eine aktive, drei-, vier- oder fünfwertige Übergangsmetallverbindung der Gruppe-IVB-VIB-Metalle vorzugsweise der Formel $MO_p(OR)_{m-n-2p-m}X$. M ist

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952 18

59 225 18

230952 8 - 14 -

eine Gruppe IVB-VIB-Metall der Wertigkeit $n = 3, 4$ oder 5 . Bevorzugt werden die Metalle Titanium, Vanadium, Chrom und Zirkonium. Gegenwärtig erscheint Titanium auf Grund seiner hervorragenden Produktivität als das am besten zu bevorzugende Metall. O steht für Sauerstoff; p ist 0 oder 1 . R ist eine Alkyl-, Aryl- oder Zykloalkylgruppe oder ein substituierter Abkömmling dieser Gruppen, wobei $0 \leq m \leq n$ ist. X repräsentiert irgendein Halogenid, also ein Chlorid, Bromid, Iodid oder Fluorid, obwohl das Chlorid bevorzugt ist. Die Auswahl einer bestimmten Übergangsmetallverbindung innerhalb der obigen Formel wird von den Reaktionsbedingungen sowie den anderen im Katalysator vorhandenen Bestandteilen abhängen. Einige Beispiele für brauchbare aktive Übergangsmetallverbindungen sind $TiCl_4$, $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OCH_2CH_3)Cl_3$, VCl_3 , $VOCl_2$, $VOCl_3$ und $VO(OCH_3)Cl_2$. Die bevorzugte aktive Übergangsmetallverbindung ist unter den Reaktionsbedingungen flüssig. Die bevorzugte aktive Übergangsmetallverbindung ist ein Titaniumtetrahalogenid und dabei insbesondere Titaniumtetrachlorid. Das bevorzugte molare Verhältnis von festem, partikulärem Trägermaterial zu aktiver Übergangsmetallverbindung beträgt in der bevorzugten Verkörperung von Magnesiumdichlorid zu Titaniumtetrachlorid etwa $8 : 0,4$ bis $8 : 0,8$ - besser noch etwa $8 : 0,4$ bis $8 : 0,6$.

Gegenwärtig wird davon ausgegangen, daß das aktive Übergangsmetall - vorzugsweise vierwertiges Titanium - in der Katalysatorkomponente nicht zum dreiwertigen Zustand reduziert wird. Hier wird vielmehr angenommen, daß diese Reduktion in situ nach Zusetzen der organometallischen Verbindung während der Polymerisierung stattfindet.

Das bevorzugte Verfahren der vorliegenden Erfindung sieht die Hinzugabe der zweiten organischen Elektronendonatorverbindung

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8

- 15 -

(vorzugsweise Ethylbenzoat) zum festen, partikulären Katalysatorträger sowie vorzugsweise deren gleichzeitige Zerkleinerung in einer Schwingmühle oder Kugelmühle vor. Diesem Schritt folgt das Zusetzen der aktiven Metallverbindung (vorzugsweise Titaniumtetrachlorid) zum erhaltenen Trägerstoff sowie vorzugsweise eine weitere gleichzeitige Zerkleinerung. Es wird bevorzugt, einen Überschuß an zweiter organischer Elektronendonatorverbindung (vorzugsweise Ethylbenzoat) im Verhältnis zur aktiven Übergangsmetallverbindung (vorzugsweise Titaniumtetrachlorid) zu verwenden. Obwohl in diesem Zusammenhang angenommen wird, daß diese schrittweise Addition einen außerordentlich brauchbaren Katalysator ergibt, so wird auch der Möglichkeit gedacht, daß die aktive Übergangsmetallverbindung und der zweite Elektronendonator vor dem Zusetzen zum Katalysatorträger und der anschließenden gemeinsamen Zerkleinerung kombiniert werden könnten.

Das bisher diskutierte Durchsetzen und Vermischen der verschiedenen Bestandteile der Katalysatorkomponente wird vorzugsweise in Abwesenheit jeglicher Lösungsmittel durchgeführt. Die finale Katalysatorkomponente enthält im wesentlichen die gleiche Menge an aktivem Übergangsmetall (vorzugsweise Titanium), wie sie mit dem festen, partikulären Trägerstoff während der Herstellung der Katalysatorkomponente in Berührung gebracht worden war. Diese Zubereitung in Abwesenheit jedweden Lösungsmittels erlaubt es, die entstandene Katalysatorkomponente ohne Extraktion oder Wäsche zu verwenden und damit beträchtliche Kosteneinsparungen zu erzielen.

Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung der obigen Katalysatorkomponente umfaßt die gleichzeitige Zerkleinerung der Bestandteile unter einer reaktionsschwachen Atmosphäre in

- 16 -

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 16 -

einer Schwing- oder Kugelmühle in Abwesenheit jedweden Lösungsmittels. Gleich zu Anfang wird der feste, partikuläre Trägerstoff in die Mühle eingebracht. Enthält der feste, partikuläre Trägerstoff Wasser, welches entfernt werden muß, dann wird dem partikulären Trägerstoff ebenfalls gleich zu Anfang eine ausreichende Menge eines dehydrierenden Agens zugesetzt, worauf dieses so erhaltene Gemisch bei Temperaturen zwischen etwa 0 °C und etwa 90 °C über eine Zeitspanne von etwa 15 min bis etwa 48 h hinweg gemeinsam zerkleinert wird. Vorzugsweise erfolgt dieses Mischen über etwa 6...24 h (optimal über etwa 15 h) bei Temperaturen zwischen etwa 35 °C und etwa 50 °C.

Wenn auch die gemeinsame Zerkleinerung bei Temperaturen zwischen etwa 0 °C und etwa 90 °C stattfinden kann, so liegt doch die bevorzugte Mischtemperatur zwischen etwa 35 °C und etwa 50 °C. Die Mischzeiten können zwischen etwa 15 min und etwa 48 h variieren. Bevorzugte Mischzeiten betragen etwa 12 ... 20 h mit einem Optimum bei etwa 16 h. Unzureichendes Mischen ergibt keine homogene Verbindung, wohingegen übertriebenes Mischen (Agglomeration oder eine beträchtliche Verringerung der Partikelgröße der Katalysatorkomponente verursachen kann, welche wiederum eine direkte Verminderung der Partikelgröße des von der Katalysatorkomponente hergestellten Polypropylens bewirkt.

In einer alternativen Verkörperung werden ein wasserhaltiges festes, partikuläres Trägermaterial, das dehydrierende Agens und der zweite Feststoff gemeinsam in die Schwing- oder Kugelmühle eingebracht und bei Temperaturen zwischen etwa 0 °C und etwa 90 °C über etwa 15 min bis etwa 48 h hinweg gemeinsam zerkleinert. Vorzugsweise erfolgt dieser Mischvorgang über etwa 12 ... 20 h (Optimum bei etwa 16 h)

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 17 -

hinweg bei Temperaturen zwischen etwa 35 °C und etwa 50 °C.

Zur Herstellung des Katalysatorträgers wird eine erste Elektronendonatorverbindung mit dem festen, partikulären Trägerstoff, dem zweiten Feststoff und wahlweise einem dehydrierenden Agens gleichzeitig zerkleinert. Das Mischen kann bei Temperaturen zwischen etwa 0 °C und etwa 90 °C über etwa 30 min bis etwa 48 h hinweg erfolgen. Die bevorzugten Mischtemperaturen liegen zwischen etwa 35 °C und etwa 50 °C bei Zeitspannen von etwa 1...5 h, wobei eine gleichzeitige Zerkleinerung über etwa 3 h hinweg als optimal gilt.

Dem in der oben beschriebenen Weise hergestellten Katalysatorträger wird die aktive Übergangsmetallverbindung zugesetzt. Wenn auch eine Vielzahl der oben beschriebenen Übergangsmetallverbindungen der Formel $MO_p(OR)_mX_{n-2p-m}$ in der Lage ist, befriedigende Katalysatorkomponenten zu liefern, so gilt doch flüssiges Titaniumtetrachlorid als die bevorzugte aktive Verbindung. Eine solche aktive Übergangsmetallverbindung wird der Schwingmühle oder Kugelmühle zugesetzt und darin gemeinsam mit dem Katalysatorträger zerkleinert. Dieses Vermischen kann bei Temperaturen von etwa 0...90 °C über etwa 15 min bis etwa 48 h hinweg erfolgen. Es wird bevorzugt, daß dieses Vermischen bei Temperaturen zwischen etwa 40...80 °C über etwa 12...20 h (Optimum bei etwa 16 h) hinweg stattfindet, um die hochwirksame Trägerkatalysatorkomponente zu gewinnen.

In einer alternativen Verkörperung der Erfindung kann eine der ersten Elektronendonatorverbindung entsprechende oder von ihr verschiedene zweite Elektronendonatorverbindung vor dem Zusetzen der aktiven Übergangsmetallver-

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 18 -

bindung gemeinsam mit dem Katalysatorträger zerkleinert werden. In der bevorzugten Verkörperung wird Ethylbenzoat in der Kugel- oder Schwingmühle gemeinsam mit dem Katalysatorträger bei Temperaturen von etwa 0...90 °C über eine Zeitspanne von etwa 15 min bis etwa 48 h hinweg vor dem Zusetzen des Titaniumtetrachlorids zerkleinert. Vorzugsweise erfolgt das Mischen jedoch bei etwa 35...50 °C über eine Zeit von etwa 1...5 h, insbesondere aber etwa 3 h.

In einer weiteren alternativen Verkörperung der Erfindung kann die zweite Elektronendonatorverbindung, also z. B. Ethylbenzoat, mit der aktiven Übergangsmetallverbindung, also beispielsweise Titaniumtetrachlorid, vorgemischt werden, bevor diese Bestandteile dem Katalysatorträger zugesetzt werden. Dieses Vorgemisch wird dann mit dem Katalysatorträger unter jenen Bedingungen und über jene Mischzeitspannen hinweg zugesetzt, wie sie weiter oben für die aktive Übergangsmetallverbindung spezifiziert wurden.

Die feste, titaniumpaltige Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung, wie sie vorzugsweise nach gleichzeitiger Zerkleinerung der obengenannten Bestandteile gewonnen wird, weist gegenüber bislang bekannten Katalysatorkomponenten herausragende Eigenschaften auf. Eine derartige Katalysatorkomponente ist eine hochwirksame Trägerkatalysatorkomponente für die Polymerisierung von Alphaolefinen. Die Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung weist eine sehr geringe spezifische Oberfläche von weniger als 1 m²/g auf. Wenn auch die Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung - entsprechend den Vergleichsprodukten nach dem gegenwärtigen Stand der Technik - in einer wasserfreien reaktionsschwachen Atmosphäre gehandhabt

12. 12. 1981
C 08 F/ 230 952/8
59 225 18

230952 8 - 19 -

werden sollte, so ist es doch auch eine Tatsache, daß diese Katalysatorkomponente weniger reaktiv ist und weniger schädliche Zersetzungsprodukte als jene Vergleichs-Katalysatorkomponenten erzeugt, somit also ein Produkt von größerer Anwendungssicherheit darstellt.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte feste Katalysatorkomponentenpulver kann ohne bzw. mit nur geringem Aktivitätsverlust einer Langzeitlagerung ausgesetzt werden.

Es wird angenommen, daß das aktive Übergangsmetall (vorzugsweise vierwertiges Titanium) in der Katalysatorkomponente nicht zum dreiwertigen Zustand reduziert wird. Vielmehr wird angenommen, daß diese Reduktion in situ nach dem Zersetzen der organometallischen Verbindung während der Polymerisierung stattfindet.

Die durch die vorstehenden Methoden produzierte Katalysatorkomponente wird in Verbindung mit einem Kokatalysator, einer organometallischen Verbindung, und wahlweise einer weiteren organischen Elektronendonatorverbindung zur Erzeugung sterisch gleichmäßiger Polyolefine verwendet. Der organometallische Kokatalysator wird aus jener Gruppe ausgewählt, die aus den Aluminiumalkylen, den Alkylaluminiumhalogeniden und den Alkylaluminiumhydriden besteht. Die bevorzugten Kokatalysatoren sind die Aluminiumtrialkyle wie insbesondere Triethylaluminium und Triisobutylaluminium, wobei hier wiederum Triethylaluminium speziell bevorzugt wird. Das bevorzugte molare Verhältnis von organometallischem Kokatalysator zur titaniumhaltigen Katalysatorkomponente, also vorzugsweise das Verhältnis

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8

- 20 -

von Mol Triethylaluminium zu Grammatischen Titanium in der Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung beträgt etwa 50...300 : 1, besser noch ungefähr 240 : 1. Die organische Elektronendonatorverbindung wird aus der gleichen Gruppe ausgewählt, aus der auch die Elektronendonatorverbindungen der titaniumhaltigen Katalysatorkomponente ausgesucht wurden, diese beiden Donatorverbindungen können einander gleich oder ungleich sein.

Bevorzugte Elektronendonatorverbindungen werden unter den Alkylestern von Karbonsäuren wie etwa Ethylacetat, Methyl-p-toluat oder Ethylbenzoat ausgesucht. Die am meisten bevorzugte Elektronendonatorverbindung ist Methyl-p-toluat. Das bevorzugte molare Verhältnis von Elektronendonatorverbindung zu titaniumhaltiger Katalysatorkomponente - vorzugsweise Mol Methyl-p-toluat zu Grammatischen Titanium - beträgt bei der Katalysatorkomponente gemäß vorliegender Erfindung etwa 60...120 : 1, besser noch etwa 70...96 : 1.

Ein durch das vorstehende Verfahren hergestellter Katalysator kann in den Standardverfahren der Polymerisierung von Alphaolefinen verwendet werden. Der Katalysator kann dort eingesetzt werden, wo die Zubereitungen im Flüssigkeitsbecken, in einem reaktionsträgen Lösungsmittel oder in einer Gasphase stattfinden. In diesen verschiedenen Polymerisationsverfahren können im wesentlichen die als Standard geltenden Operationsbedingungen angewendet werden. In diesem Fall produziert der Katalysator der vorliegenden Erfindung Polypropylen, welches einen isotaktischen Index von mindestens 80, besser noch von 90, am besten von 93 oder mehr, einen Gesamt-Aschegehalt von

- 21 -

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8

- 21 -

nicht mehr als etwa 700 ppm, besser aber noch nicht mehr als etwa 300 ppm, und einen Magnesium-Rückstand von weniger als etwa 20 ppm aufweist.

Die bevorzugte Einsatzweise für den Katalysator der vorliegenden Erfindung ist die Polymerisierung in Flüssigkeitsbecken. Bei dieser Einsatzweise entfallen in der Polypropylenherstellung die aufwendigen Schritte der Polymerextraktion, der Polymerentaschung und der damit verbundenen Lösungsmittelrückgewinnung.

Die bisherigen neuesten Katalysatorkomponenten haben einen Extraktionsschritt im Prozeß ihrer Herstellung notwendig gemacht. Die Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung, welche in Abwesenheit eines Lösungsmittels hergestellt werden kann, eliminiert einen solchen Schritt und vermindert dadurch nicht nur in beträchtlichem Umfang die Kapitalaufwendungen für die Anlagen zu ihrer Produktion, sie reduziert darüber hinaus auch noch die laufenden Betriebskosten. Dabei werden nicht nur die genannten wichtigen ökonomischen Vorteile erzielt, bei alledem werden auch noch erhebliche Energieeinsparungen und Minderungen der Umweltbelastung erreicht.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal des Katalysatorkomponententrägers der vorliegenden Erfindung verweist auf andere ökonomische Vorteile. Durch Verwendung eines dehydrierenden Stoffes wird nämlich der Einsatz des kostspieligeren und schwieriger zu handhabenden wasserfreien Magnesiumchlorids aufgehoben.

Die Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung kann darüber hinaus in Verbindung zu verschiedenen Spezifikationen gesetzt werden, in denen es darum geht, ein Polymer

- 22 -

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 22 -

mit geringerem Feinpartikelanteil, d. h. Siebnummer 200 oder darunter, zu gewinnen. Dies ist wichtig im Hinblick auf die Verringerung der Polypropylenvergeudung infolge Feinpulververlust sowie hinsichtlich der Minderung von Handhabungsproblemen, die mit Feinpulvern verbunden sind. Ein Variieren der Vermahlungszeiten bei der Herstellung der Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung ermöglicht ist, die gewünschte Grobheit der Partikel der Katalysatorkomponente und somit auch des produzierten Polymers zu erzielen.

Der Katalysator der vorliegenden Erfindung bietet eine hohe Produktivität in Gestalt von Ausbeuten zwischen etwa 3600 und etwa 8100 kg (8000 und etwa 18000 lb.) Polymer pro lb. Katalysator bzw. von etwa 18000 bis 408000 kg (400000...90000 lb.) Polymer pro lb. Titanium. Diese gesteigerte Produktivität reduziert damit auch den Katalysatorverbrauch. Sie vermindert des weiteren die Katalysatorrückstände im Polypropylen-Endprodukt und eliminiert so die Notwendigkeit der Polymerentaschung. Die hohe Isotaktizität des produzierten Polymers gestattet ferner das Auslassen des aufwendigen Schrittes der Polymerextraktion sowie der Lösungsmittelrückgewinnung, wie sie in Polymer-Herstellungsprozessen mit Flüssigmonomereinsatz erforderlich ist.

Der Katalysator der vorliegenden Erfindung erzeugt ein in hohem Maße sterisch regelmäßiges Polypropylen-Polymer mit einem isotaktischen Index von im allgemeinen über 90 - vorzugsweise 93 und darüber -, mit einem geringen Katalysatorrückstand, mit einem Gesamtaschegehalt von weniger als ungefähr 700 ppm und einem Magnesiumgehalt

230952 8

-23 -

von weniger als etwa 20 ppm. Darüber hinaus ist die Polymergrößenverteilung dergestalt, daß im allgemeinen weniger als etwa 5 % des produzierten Polypropylens durch ein Sieb der Maschenweite 140 hindurchpassen. Diese Eigenschaften des produzierten Polymers gestatten seine industrielle Verwendung ohne die aufwendigen Schritte der Polymerextraktion und Polymerentaschung, was wiederum in beträchtlichen Kosteneinsparungen seinen Ausdruck findet.

Häufig wird Wasserstoff verwendet, um die relative Molekülmasse von Polymeren unter Kontrolle zu halten. Im Verfahren der Polypropylenherstellung erzeugt die vorliegende Katalysatorkomponente ein Polymer mit einer wünschenswerten Verteilung der relativen Molekülmassen bei geringeren Wasserstoffdrücken, als dies im allgemeinen in anderen Herstellungsprozessen der Fall ist.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Ausführungsbeispiele zur Veranschaulichung bestimmter Verkörperungen der vorliegenden Erfindung sollen die Erfindung lediglich illustrieren und keinesfalls in irgendeinem Sinne eingrenzen. Die Polymergrößenverteilung für das mit den nachstehenden Katalysatoren hergestellte Polypropylen sind in Tabelle I dargestellt.

Ausführungsbeispiel 1

Wasserfreies MgCl_2 wurde durch Trocknen bei 350°C über 4 h hinweg unter einer HCl -Decke zubereitet. Dieses wasserfreie MgCl_2 wurde in einer Menge von 25 g gemeinsam mit 4,34 g AlCl_3 und 7,01 g Anisol unter einer Stickstoff-

12. 12. 1981

59 225 18

C 08 F/ 230 952/8

230952 8 - 24 -

atmosphäre einer schwingenden Kugelmühle von 0,6 l Fassungsvermögen sowie mit 316 Stück rostfreien Stahlkugeln von insgesamt 3250 g und einem Kugeldurchmesser von 12 mm eingegeben. Dieses Gemisch wurde 24 h lang ohne Temperaturkontrolle zerkleinert. Tita-niumtetrachlorid war mit Ethylbenzoat (EB) in n-Heptan bei etwa 50 °C vorgemischt worden. 6,19 g von diesem TiCl_4 · EB-Komplex wurden dann nach erfolgter 24-stündiger gemeinsamer Zerkleinerung der vorgenannten Stoffe der schwingenden Kugelmühle zugesetzt; die so erhaltene Mischung wurde nun für weitere 20 h bei Umgebungstemperatur sowie unter einer Schutzgasatmosphäre zerkleinert. Auf diese Weise entstand eine feste Katalysatorkomponente, welche ohne Extraktion oder Katalysatorwäsche verwendet werden konnte.

Eine Probe des so zubereiteten Katalysators wurde im Flüssigpropylen-Polymerisationstest geprüft. Dazu wurden 229 mg des Triethylaluminium (TEAL)-Kokatalysators, 120 mg Methyl-p-toluat (MPT) und 20 mg der Katalysatorkomponente einem mit Röhreinrichtung versehenen 1-l-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingegeben. Andernfalls können verdünnte Lösungen von TEAL und MPT bei Temperaturen unter etwa 25 °C etwa 5...10 min lang vor dem Zusetzen des Katalysators vorgemischt werden. Das TEAL/Ti-Verhältnis betrug 240/1, und das TEAL/MPT-Verhältnis betrug 2,5. Der Reaktor wurde nun mit 300 g flüssigem Propylen beschickt. Die Polymerisation erfolgte bei etwa 70 °C über eine Stunde hinweg. Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde ein wenig unreakiertes Propylen gefackelt, und das entstandene Polypropylen wurde zurückgewonnen. Produziert wurden 156 g Polypropylen, was einer Ausbeute von 7800 g Polypropylen pro Gramm Katalysator oder 390000 g Polypropylen pro Gramm Titanium entsprach.

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 25 -

Zwecks Bestimmung des isotaktischen Index wurde eine Fraktion des Polymers mit kochendem n-Heptan 16 h lang in einem Soxhlet-Extraktionsapparat extrahiert, und die unlösliche Fraktion wurde getrocknet. Der isotaktische Index dieses Polymers betrug 86,0.

Ausführungsbeispiel 2

Ein entsprechend der Verfahrensweise von Ausführungsbeispiel 1 hergestellter Katalysator wurde mit dem ebenfalls in Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Flüssigpropylen-Polymerisationstest geprüft, wobei die Menge des verwendeten p-Toluats variiert wurde. In diesem Test wurden nur 100 mg MPT verwendet, was ein TEAL/MPT-Verhältnis von 3,0 ergab. Die Produktivität erreichte 10250 g Polypropylen pro Gramm Titanium. Der isotaktische Index betrug jedoch nur 69,0.

Ausführungsbeispiel 3

Ein entsprechend der Verfahrensweise von Ausführungsbeispiel 1 hergestellter Katalysator wurde mit dem ebenfalls in Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Flüssigpolymerisationstest geprüft, wobei hier das Methyl-p-toluat in der Flüssigpropylenpolymerisation durch 90 mg Ethylanisat ersetzt wurden. Das TEAL/EA-Verhältnis betrug 4,0. Die Produktivität des Katalysators unter diesen Bedingungen erreichte lediglich 3750 g Polypropylen pro Gramm Katalysator oder 187500 g Polypropylen pro Gramm Titanium mit einem isotaktischen Index von 89,0.

230952 8

- 26 -

Ausführungsbeispiel 4

Entsprechend der in Ausführungsbeispiel 1 dargelegten Verfahrensweise, jedoch unter Verwendung von 5,32 g Anisol und 4,59 g $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ -Komplex wurde ein Katalysator hergestellt und getestet. Der Katalysator zeigte eine Produktivität von 5250 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (262500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) und einen isotaktischen Index von 81,3.

Ausführungsbeispiel 5

Entsprechend den in Ausführungsbeispiel 1 dargelegten Verfahrenweisen wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, bei dem jedoch 20,0 g MgCl_2 , 3,50 g AlCl_3 , 2,84 g Anisol und 4,36 g $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ -Komplex verwendet wurden. Der Katalysator offenbarte eine Produktivität von 4400 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (220000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) und einen isotaktischen Index von 83,2.

TABELLE I. Polymergrößenverteilung
(Prozent Polymer auf Maschensieb)

Ausführungsbeispiel	Maschenweite						Pfanne
	20	40	80	140	200	325	
4	54	25	17	3	0	0	0
5	45	32	20	3	0	0	0
6	51	20	14	7	5	3	1
8	51	27	17	4	1	0	0
9	40	27	24	7	2	0	0
12	32	29	26	9	3	1	1
13	43	29	22	5	1	0	0
14	45	33	19	3	1	0	0

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 27 -

Ausführungs- beispiel	20	40	80	140	200	325	Pfanne
16	23	25	28	13	7	4	1
17	40	26	23	8	2	1	0
19	38	26	22	9	3	1	1
20	41	25	23	1	3	1	0
21	31	26	26	12	4	1	0
22	37	27	25	8	2	1	0
23	37	28	25	7	2	1	0
24	43	25	21	8	2	1	1
25	38	30	24	5	2	1	1
26	42	26	19	7	4	2	1
28	50	27	18	5	2	1	0
29	51	24	14	5	3	2	1
31	63	20	13	3	1	0	0
32	78	15	6	1	0	0	1
38 (7 h)	44	18	21	9	5	3	2
38 (10 h)	59	22	15	3	1	1	0

Ausführungsbeispiel 6

Entsprechend den in Ausführungsbeispiel 1 dargelegten Verfahrensweisen wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, bei dem jedoch 30 g $MgCl_2$, 3,00 g $AlCl_3$, 4,87 g Anisol und 6,26 g $TiCl_4$ •EB-Komplex verwendet wurden. Der Katalysator zeigte eine Produktivität von 3900 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (195000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) und einen isotaktischen Index von 90,2.

Ausführungsbeispiel 7

Entsprechend den in Ausführungsbeispiel 1 dargelegten Verfahrensweisen wurde ein Katalysator hergestellt und

230952 8 - 28 -

getestet, bei dem jedoch 20,0 g MgCl_2 , 1,17 g AlCl_3 , 2,84 g Anisol und 4,05 g TiCl_4 -EB-Komplex verwendet wurden. Der Katalysator zeigte eine Produktivität von 2800 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (140000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) und einen isotaktischen Index von 85,6.

Ausführungsbeispiel 8

In einer dem Ausführungsbeispiel 1 ähnelnden Vorgehensweise wurde ein Katalysator zubereitet und entsprechend der in Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Weise getestet. 30 g MgCl_2 , 5,25 g AlCl_3 und 3,53 g Anisol wurden 10 h lang gemeinsam zerkleinert. Anschließend erfolgten das Zusetzen von 6,41 g TiCl_4 -EB-Komplex sowie weiteres Zerkleinern über 20 h hinweg. Die Ausbeute betrug 3900 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (195000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 92,4.

Ausführungsbeispiel 9

Entsprechend Ausführungsbeispiel 8 wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, wobei allerdings das wasserfreie MgCl_2 nicht HCl -getrocknet wurde und die anfängliche Vermahlungszeit 15 h betrug. Die Ausbeute erreichte 4800 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (240000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 91,9.

Ausführungsbeispiel 10

Entsprechend Ausführungsbeispiel 9 wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, wobei allerdings 3,50 g AlCl_3 , 8,37 g Anisol und 7,00 g TiCl_4 -EB-Komplex verwendet wurden. Die Ausbeute betrug lediglich 1100 g Polypropylen pro Gramm

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 29 -

Katalysator (55000 g Polypropylen pro Gramm Titanium)
bei einem isotaktischen Index von 92,0.

Ausführungsbeispiel 11

Entsprechend Ausführungsbeispiel 9 wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, wobei allerdings die Mühle vor dem Zusetzen des $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ -Komplexes auf etwa 90 °C geheizt wurde. Die Ausbeute betrug 4250 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (212500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 88,5.

Ausführungsbeispiel 12

Entsprechend Ausführungsbeispiel 9 wurde ein Katalysator zubereitet und getestet, wobei allerdings die abschließende Vermahlungszeit ebenfalls 15 h betrug. Die Ausbeute erreichte 4900 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (245000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 92,8.

Ausführungsbeispiel 13

Entsprechend Ausführungsbeispiel 12 wurde ein Katalysator zubereitet und geprüft, wobei allerdings 7,05 g Anisol und 7,00 g $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ -Komplex verwendet wurde. Der Ertrag betrug 4000 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (200000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 93,4.

Ausführungsbeispiel 14

Ähnlich der in Ausführungsbeispiel 9 dargelegten Vorgehens-

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 30 -

weise wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, wobei auch die abschließende Vermahlungszeitspanne 10 h betrug. Verwendet wurden 28,7 g wasserfreies MgCl_2 , 6,52 g AlCl_3 , 5,28 g Anisol und 6,70 g $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ -Komplex. Die Ausbeute betrug 3450 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (172500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 94,0.

Ausführungsbeispiel 15

Entsprechend Ausführungsbeispiel 14 wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, wobei allerdings 22,0 MgCl_2 , 7,89 g AlCl_3 , 3,53 g Anisol und 5,55 g $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ -Komplex verwendet und die Mühle vor dem Zusetzen des $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ -Komplex auf etwa 90 °C angeheizt wurden. Die Ausbeute erreichte 2000 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (100000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 87,7.

Ausführungsbeispiel 16

Anisol und AlCl_3 wurden vorkomplexiert; 6,34 g von diesem Komplex wurden 24 h lang in der Mühle gemäß Ausführungsbeispiel 1 gemeinsam mit 20 g wasserfreiem MgCl_2 zerkleinert. Anschließend wurde eine Menge von 4,36 g $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ -Komplex der Mühle zugesetzt und für weitere 20 h zerkleinert. Der so gewonnene Katalysator wurde entsprechend dem Ausführungsbeispiel 1 getestet und zeigte eine Ausbeute von 2319 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (115950 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 92,6.

Ausführungsbeispiel 17

30,0 g wasserfreies MgCl_2 , 5,25 g AlCl_3 und 3,53 g Anisol

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 31 -

wurden entsprechend Ausführungsbeispiel 1 über 15 h hinweg gemeinsam zerkleinert. Anschließend wurden der Mühle 3,19 g Ethylbenzoat zugesetzt, und die so erhaltene Mischung wurde für weitere 10 h zerkleinert. Abschließend erfolgte ein Hinzugeben von 4,00 g TiCl_4 sowie eine letzte Vermahlung über 15 h hinweg. Der entsprechend Ausführungsbeispiel 2 geprüfte Katalysator ergab einen Ertrag von 3800 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (190000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 92,7.

Ausführungsbeispiel 18

Entsprechend Ausführungsbeispiel 17 wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, wobei allerdings die abschließende Vermahlungszeit nur 10 h betrug. Die Ausbeute erreichte 2050 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (102500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 92,7.

Ausführungsbeispiel 19

Entsprechend Ausführungsbeispiel 17 wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, wobei allerdings 5,17 g Ethylbenzoat dem verbesserten Träger zugesetzt und nur 5 h lang gemeinsam mit ihm zerkleinert wurden. Dem schloß sich die Zugabe von 3,78 g TiCl_4 und weitere gemeinsame Zerkleinerung über 15 h an. Die Ausbeute betrug 5500 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (275000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 92,4.

Ausführungsbeispiel 20

Entsprechend Ausführungsbeispiel 19 wurde ein Katalysator

230952 8 - 32 -

hergestellt und getestet, wobei allerdings die Mühle nach Zusetzen des TiCl_4 auf etwa 90°C angeheizt wurde. Die Ausbeute reduzierte sich auf 3500 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (175000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 92,7.

Ausführungsbeispiel 21

Entsprechend Ausführungsbeispiel 19 wurde ein Katalysator hergestellt und getestet, wobei allerdings die Vermahlungszeit nach Zusetzen des Ethylbenzoats nur 4 h betrug und die Vermahlungszeit nach Zusetzen des TiCl_4 auf 16 h gesteigert wurde. Die Ausbeute erreichte lediglich 3700 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (185000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 93,2.

Ausführungsbeispiel 22

Entsprechend Ausführungsbeispiel 21 wurde ein Katalysator zubereitet und getestet, wobei allerdings 5,89 g Ethylbenzoat und 3,83 g TiCl_4 verwendet wurden. Die Ausbeute betrug 3750 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (187500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 94,5.

Ausführungsbeispiel 23

Ein Katalysator wurde gemäß Ausführungsbeispiel 19 zubereitet und getestet, wobei allerdings die Vermahlungszeitspanne nach Zusetzen des Ethylbenzoats nur 2 h betrug und die Mühle vor dem Zugabe des Ethylbenzoats auf etwa 90°C aufgeheizt wurde. Der Ertrag belief sich auf 3400 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (170000 g Polypropylen

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 33 -

pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 94,3.

Ausführungsbeispiel 24

Entsprechend Ausführungsbeispiel 17 wurde ein Katalysator zubereitet und getestet, wobei allerdings 4,58 g Anisol, 5,89 g Ethylbenzoat und 3,94 g TiCl_4 verwendet wurden. Nach dem Zusetzen von Ethylbenzoat wurde lediglich 2 h lang vermahlen; nach dem Zusetzen des TiCl_4 wurde 16 h lang vermahlen. Die Ausbeute erreichte 4100 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (205000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 93,7.

Ausführungsbeispiel 25

30,0 g wasserfreies MgCl_2 und 5,25 g AlCl_3 wurden wie in Ausführungsbeispiel 1 gemeinsam über 16 h hinweg zerkleinert. Nach daran anschließendem Zusetzen von 5,89 g Ethylbenzoat wurde das so erhaltene Gemisch für weitere 4 h vermahlen. Abschließend wurde eine Menge von 3,50 g TiCl_4 beigegeben und zusätzlich 15 h lang vermahlen. Der gemäß Ausführungsbeispiel 2 geprüfte Katalysator erbrachte einen Ertrag von lediglich 1750 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (87500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 88,4.

Ausführungsbeispiel 26

Entsprechend Ausführungsbeispiel 1 wurden 30,0 g wasserfreies MgCl_2 und 3,00 g Anisol 4 h lang zerkleinert. Nun erfolgte die Zugabe von 5,18 g Ethylbenzoat sowie anschließendes Vermahlen über 15 h. Abschließend erfolgte ein Zusetzen von 3,30 g TiCl_4 mit zusätzlichem Vermahlen

230952 8

- 34 -

über 15 h. Der gemäß Ausführungsbeispiel 2 getestete Katalysator zeigte eine Ausbeute von 4100 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (205000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 91,2.

Ausführungsbeispiel 27

Entsprechend Ausführungsbeispiel 1 wurden 30,0 g wasserfreies $MgCl_2$ mit 5,18 g Ethylbenzoat 15 h direkt gemeinsam zerkleinert. Dann erfolgte ein Zusetzen von 3,09 g $TiCl_4$ sowie ein zusätzliches Vermahlen der so erhaltenen Mischung über 15 h hinweg. Der Katalysator erbrachte nach Prüfung entsprechend Ausführungsbeispiel 2 eine Ausbeute von lediglich 3000 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (150000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 90,6.

Ausführungsbeispiel 28

In der Mühle aus Ausführungsbeispiel 1 wurden 30,0 g wasserfreies $MgCl_2$ mit einem H_2O -Gehalt von 6,63 % unter einer Stickstoffatmosphäre gemeinsam mit 7,01 g $SiCl_4$ 16 h lang zerkleinert. Sodann erfolgten das Zusetzen von 5,25 g $AlCl_3$ und 3,53 g Anisol und 15stündiges Vermahlen, das Zusetzen von 5,17 g Ethylbenzoat und 5stündiges Vermahlen sowie abschließend das Zusetzen von 4,45 g $TiCl_4$ und zusätzliches 15stündiges Vermahlen. Der gemäß Ausführungsbeispiel 2 geprüfte Katalysator ergab einen Ertrag von lediglich 3600 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (180000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 91,1.

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 35 -

Ausführungsbeispiel 29

Entsprechend Ausführungsbeispiel 28 wurde ein Katalysator zubereitet und getestet, wobei allerdings die anfängliche Vermahlungszeitspanne nur 15 h betrug und auch die Vermahlung nach Zusetzen des Ethylbenzoats auf lediglich 3 h beschränkt blieb. Die Ausbeute verminderte sich auf 1850 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (92500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 90,5.

Ausführungsbeispiel 30

Entsprechend Ausführungsbeispiel 28 wurde ein Katalysator zubereitet und getestet, wobei allerdings 14,03 g SiCl_4 verwendet wurden und die Vermahlungszeitspannen 18 h, 17 h, 2 h und 15 h betrugen. Erreicht wurde ein Ertrag von lediglich 2250 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (112500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 90,8.

Ausführungsbeispiel 31

Entsprechend Ausführungsbeispiel 28 wurde ein Katalysator zubereitet und getestet, wobei allerdings der H_2O -Gehalt des MgCl_2 nur 0,35 % betrug, lediglich 1,00 g SiCl_4 bzw. 3,87 g TiCl_4 zum Einsatz gelangten und die Vermahlungszeitspannen entsprechend 4 h, 15 h, 3 h und 15 h betrugen. Der Ertrag erreichte 5900 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (295000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 94,5. Mit diesem Katalysator wurden Flüssigkeitsbecken-Polymerisierungstests unter verschiedenen Wasserstoffdrücken zur Bestimmung der Wirkung von Wasserstoffdruck oder Produktivität, isotaktischem Index und

230952 8 - 36 -

Schmelzfluß durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle II dargestellt.

TABELLE II Wirkung des Wasserstoffdruckes während der Polymerisation

	Wasser- stoff (psig)	Flüssigk.- becken-Pro- duktivität (g PP/g Kat.)	Isotakt. Index (%)	Schmelz- fluß (dg/M)
Ausführungs- beispiel 31	0	6000	94,5	0,4
	5	7500	93,4	0,7
	10	7250	92,7	1,8
	15	7200	92,4	4,2
	20	5500	92,3	4,0
	25	5900	91,0	10,4
	35	6200	90,5	26,6
Ausführungs- beispiel 32	0	8000	95,6	0,18
	5	8900	93,9	1,25
	10	7900	93,3	3,68
	15	8300	92,2	3,81
	25	8650	92,0	14,58
	35	9800	89,0	30,92

Ausführungsbeispiel 32

Wasserfreies $MgCl_2$ wurde durch 4stündiges Trocknen bei $350^\circ C$ unter einer HCl -Decke hergestellt. 2500 g dieses wasserfreien $MgCl_2$ wurden mit 438 g $AlCl_3$ unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre einer Vibratom-Mühle eingespeist, welche

12. 12. 1981

G 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8

- 37 -

ein Fassungsvermögen von 10,0 l aufwies und 2250 rostfreie Stahlkugeln von 144 kg Gesamtmasse sowie einem Kugeldurchmesser von 2,54 cm enthielt. Dieses Gemisch wurde 16 h bei 35...70 °C zerkleinert. Anschließend erfolgte eine Zugabe von 294 g Anisol und weiteres Vermahlen bei 35 °C über 3 h hinweg; daran anschließend wurden 493 g Ethylbenzoat zugesetzt, worauf bei 35 °C weitere 3 h lang vermahlen wurde; abschließend erfolgte eine Hinzugabe von 320 g TiCl_4 sowie ein 16stündiges Vermahlen bei 62 °C.

Der entsprechend Ausführungsbeispiel 2 geprüfte Katalysator erbrachte eine Ausbeute von 8000 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (400000 g Polypropylen pro Gramm Titanum) bei einem isotaktischen Index von 95,6. Zusätzliche Untersuchungen unter einer Wasserstoff-Atmosphäre zur Bestimmung der Wirkung des Wasserstoffdruckes auf die Produktivität, den isotaktischen Index und den Schmelzfluß sind in ihren Ergebnissen in Tabelle II dargestellt. Die Polymer-Rückstände an einigen anorganischen Stoffen sind in Tabelle III aufgeführt.

TABELLE III Polymer-Rückstand aus Ausführungsbeispiel 32

Flüssigkeits- becken-Produk- tivität (g PP/g Kat.)	Gesamt Asche (ppm)	Mg (ppm)	Ti (ppm)	Al (ppm)
8900	590	18	3	220
8300	642	15	2	310
8650	465	15	3	245
9800	630	15	3	325

Die entsprechend Ausführungsbeispiel 32 hergestellten Katalysatorkomponenten sind unter Anwendung der B.E.T.-Methode hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche analysiert

230952 8 - 38 -

worden. Die spezifische Oberfläche erwies sich als gering, weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Repräsentative spezifische Oberflächen von Katalysatorkomponenten, die entsprechend Ausführungsbeispiel 32 hergestellt worden waren, beliefen sich auf 0,64, 0,80 und $0,94 \text{ m}^2/\text{g}$.

Diese Flächenangaben wurden unter Einsatz von Stickstoff bestimmt. Andere in gleicher Weise zubereitete Katalysatorkomponenten wurden hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche sowohl mit Hilfe von Stickstoff als auch mit Hilfe von Krypton untersucht. Die unter Stickstoffeinsatz ermittelten Oberflächenwerte betrugen 0,55, 0,85, 0,62 und $0,79 \text{ m}^2/\text{g}$; die entsprechenden, unter Zuhilfenahme von Krypton ermittelten Werte betrugen 0,25, 0,40, 0,28 und $0,26 \text{ m}^2/\text{g}$.

In einem weiteren Beispiel wurden die spezifischen Oberflächen während verschiedener Schritte der Herstellung einer Katalysatorkomponente gemäß Ausführungsbeispiel 32 gemessen. Die spezifische Oberfläche betrug dabei nach der Vermahlung von Magnesiumdichlorid und Aluminiumtrichlorid $4...6 \text{ m}^2/\text{g}$. Nach der Hinzugabe und Vermahlung von Anisol reduzierte sich die spezifische Oberfläche auf 1,25 und $1,65 \text{ m}^2/\text{g}$. Nach weiterer gemeinsamer Zerkleinerung mit Ethylbenzoat wurde die spezifische Oberfläche noch mehr verringert und belief sich auf 0,62 und $0,72 \text{ m}^2/\text{g}$. Schließlich nach Vermahlung mit Titaniumtetrachlorid betrug die spezifische Oberfläche $0,76 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ausführungsbeispiel 33

Eine Probemenge der gemäß Ausführungsbeispiel 32 hergestellten festen Katalysatorkomponente wurde im Heptan-Hochdruck-

12. 12. 1981
C 08F/ 230 952/8
59 225 18

230952 8 - 39 -

polymerisationstest geprüft. Dazu wurde ein mit Rührvorrichtung versehener Autoklav aus rostfreiem Stahl (1,0 l Fassungsvermögen) mit 500 ml Heptan beschickt. Nun wurden 290 mg Triethylaluminium (TEAL) eingeführt, wobei 3 min lang bei 20 °C verrührt wurde. Daran anschließend erfolgte die Zugabe von 120 mg Methyl-p-toluat (MPT) unter ebenfalls 3minütigem Umrühren bei 20 °C. Sodann wurden 20 mg der entsprechend Ausführungsbeispiel 32 zubereiteten Katalysatorkomponente hinzugegeben. Nun erfolgte die Zugabe von 81 ml Wasserstoff im physikalischen Normzustand sowie von Propylen (10 at = 150 psig) bei Steigerung der Temperatur auf 70 °C. Die Polymerisierung wurde bei 70 °C über ungefähr 2 h hinweg vollzogen. Am Ende dieser Zeitspanne wurde das nicht in Reaktion gegangene Propylen abgezogen, das erzeugte Polypropylen wurde mittels Filtration aufbereitet.

Die Menge des im Polymerisationslösungsmittel löslichen Polymers wurde durch Verdampfen einer aliquoten Lösungsmittelmenge bestimmt. Der Katalysator erzeugte 7155 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (357750 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 93,8 und einem heptanlöslichen Anteil von 2,7 %.

In einem zweiten Test wurden 162 ml Wasserstoff im physikalischen Normzustand verwendet. Der Katalysator produzierte 6075 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (303750 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 90,0 und einem heptanunlöslichen Anteil von 4,4 %.

Ausführungsbeispiel 34

Entsprechend Ausführungsbeispiel 32 wurde ein Katalysator zubereitet, wobei allerdings handelsübliches wasserfreies

230952 8 - 40 -

Magnesiumdichlorid verwendet wurde. Ebenfalls variiert wurden die Mengen an AlCl_3 , Anisol und Ethylbenzoat. 2500 g handelsübliches wasserfreies MgCl_2 und 656 g AlCl_3 wurden 16 h lang bei 30 °C gemeinsam zerkleinert. Dieser Mischung wurden 443 g Anisol zugesetzt; anschließend erfolgte ein dreistündiges Vermahlen bei 30 °C. Sodann erfolgte das abschließende Hinzugeben von 319 g TiCl_4 sowie ein 16stündiges Vermahlen der Mischung bei 60 °C.

Der Katalysator wurde entsprechend Ausführungsbeispiel 32 geprüft, wobei allerdings 88 mg MPT verwendet wurden und der Wasserstoffdruck 0,7 at (10 psig) betrug. Der Katalysator erbrachte eine hohe Ausbeute von 11300 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (642000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 92,7. Als Polymer-Rückstände wurden 13 ppm Magnesium, 2 ppm Titanium, 227 ppm Aluminium und 586 ppm Gesamtasche ermittelt.

Ausführungsbeispiel 35

Entsprechend der Vorgehensweise in Ausführungsbeispiel 32 wurde ein Katalysator hergestellt und getestet. 2500 g MgCl_2 mit 1,17 % Wassergehalt, 275 g SiCl_4 und 656 g AlCl_3 wurden der Mühle eingegeben und 16 h lang bei 40 °C gemeinsam vermahlen. Sodann erfolgte die Zugabe von 393 g Anisol sowie weitere dreistündige Vermahlung bei 45 °C. Nun erfolgte die Zugabe von 494 g Ethylbenzoat und weitere dreistündige Vermahlung bei 48 °C. Abschließend erfolgte das Zusetzen von 321 g TiCl_4 mit weiterer 16stündiger Vermahlung bei 58 °C. Bei Prüfung unter H_2 mit einem Druck von 1 at (15 psig) produzierte dieser Katalysator 8000 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (400000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 89,9.

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 41 -

Ausführungsbeispiel 36

Die Vibratom-Mühle aus Ausführungsbeispiel 32 wurde unter einer Stickstoffatmosphäre mit 2660 g MgCl_2 (4,98 % Wassergehalt) und 1036 g SiCl_4 beschickt. Dieses Gemisch wurde 21,5 h lang bei 35 °C gemeinsam vermahlen. Sodann wurden 466 g AlCl_3 beigegeben, die Zerkleinerung wurde 1,0 h lang bei 35 °C fortgesetzt. Nun erfolgte das Zusetzen von 313 g Anisol sowie weiteres Vermahlen bei 35 °C über 19,5 h hinweg. Daran anschließend wurden 525 g Ethylbenzoat zugesetzt, worauf weitere 5,0 h bei 35 °C vermahlen wurde. Abschließend erfolgte die Hinzugabe von 341 g TiCl_4 mit endgültiger Vermahlung bei 35 °C über 19,0 h hinweg. Nun wurde eine Probemenge entnommen; die verbleibende Menge wurde weitere 6,0 h lang vermahlen.

Der Katalysator der ersten Probenahme ergab bei Prüfung entsprechend Ausführungsbeispiel 2 eine Ausbeute von 3650 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (182500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 93,4. Der Katalysator der zweiten Probenahme lieferte nur 2550 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (127500 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 94,2.

Ausführungsbeispiel 37

Entsprechend der Verfahrensweise von Ausführungsbeispiel 35 wurde ein Katalysator hergestellt und geprüft, wobei allerdings das Magnesiumchlorid nur 1,17 % Wasser enthielt und nur 185 g SiCl_4 verwendet wurden. Anstelle der in Ausführungsbeispiel 35 genannten Quantitäten wurden 369 g AlCl_3 , 249 g Anisol, 416 g Ethylbenzoat und 271 g TiCl_4 eingesetzt.

230952 8 - 41 -

Die Polymerisationsergebnisse entsprachen denen des Ausführungsbeispiels 36.

Ausführungsbeispiel 38

Der Vibratom-Mühle aus Ausführungsbeispiel 32 wurden unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre 5000 g MgCl_2 (1,17 % Wassergehalt) und 552 g SiCl_4 eingegeben. Dieses Gemisch wurde 16,0 h lang bei 28...55 °C gemeinsam zerkleinert. Anschließend erfolgten: Zugabe von 875 g AlCl_3 und 1-stündiges Vermahlen bei 28...55 °C, Zugabe von 588 g Anisol und 3-stündiges Vermahlen bei 53...63 °C, Zugabe von 986 g Ethylbenzoat und 3stündiges Vermahlen bei 53...63 °C, Zugabe von 640 g TiCl_4 sowie Vermahlen bei 63 °C über Zeitspannen von 7,0; 3,0; 4,0 sowie abschließend wieder 3,0 h hinweg, wobei nach jeder dieser Zeitspannen Proben der Katalysator-komponente zu Testzwecken entnommen wurden. Der Katalysator wurde entsprechend Ausführungsbeispiel 2 getestet, wobei allerdings ein Wasserstoffdruck von 1,7 at (25 psig) im Autoklaven aufrechterhalten wurde. Produktivität und isotaktischer Index sind in Tabelle IV dargestellt.

TABELLE IV Flüssigkeitsbecken-Polymerisierung

	TiCl_4 Vermahlungszeit (h)	Produktivität (g PP/g Kat.)	Iso- g(PP/gtakt. Ti)	Ind.(%)
Ausführungs- beispiel 38	7,0 (25 psig H_2)	4800	240000	90,0
	10,0 "	5850	292500	91,1
	14,0 "	5800	290000	90,2
	17,0 "	5750	287500	91,0
	17,0 (kein H_2)	4750	237500	95,6

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8

- 43 -

Forts. Tab. IV

	TiCl ₄ Vermahlungszeit (h)	Produktivität		Iso- takt. Ind. (%)
		(g PP/g Kat.)	(g PP/g Ti)	
Ausführungsbeispiel 39	7,0 (kein H ₂)	2500	125000	96,3
	10,0 "	3600	180000	95,6
	13,0 "	4250	212500	94,1
	18,0 "	4750	237500	93,8
	23,0 "	3500	175000	94,5

Ausführungsbeispiel 39

Entsprechend Ausführungsbeispiel 35 wurde ein Katalysator zubereitet und getestet, wobei allerdings nur 2500 g MgCl₂ verwendet wurden. In Variation der Verfahrensweise wurden MgCl₂ und SiCl₄ 5,0 h lang bei 35...70 °C vermahlen; nach Zusetzen von AlCl₃ wurde 1 h lang bei 35 °C vermahlen, nach Zugabe von Anisol wurde 3,0 h lang bei 35...70 °C vermahlen, nach Zugabe schließlich von Ethylbenzoat wurde ebenfalls 3,0 h bei 35...70 °C vermahlen. Die Vermahlungstemperatur nach der Zugabe von TiCl₄ betrug 35...70 °C, hier wurden Probemengen der Katalysatorkomponente nach 7,0 h, 10,0 h, 13,0 h, 18,0 h und 23,0 h entnommen.

Die Ergebnisse des Polymerisationstests sind in Tabelle IV dargestellt.

Ausführungsbeispiel 40

Die Vibratom-Mühle des Ausführungsbeispiels 32 wurde mit 2500 g MgCl₂ (0,16 % Wassergehalt) und 37 g SiCl₄ unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre beschickt. Dieses Gemisch wurde bei 52 °C 5,0 h lang vermahlen. Anschließend erfolgten: Zugabe von 438 g AlCl₃ und 1stündiges Vermahlen bei 60 °C, Zugabe

- 43 -

12. 12. 1981
C 08 F/ 230 952/8
59 225 18

230952 8 ⁴⁴
- 44 -

von 294 g Anisol und 3stündiges Vermahlen bei 70 °C, Zugabe von 494 g Ethylbenzoat und 3stündiges Vermahlen bei 75 °C sowie schließlich Zugabe von 323 g TiCl_4 und 18stündiges Vermahlen bei 92 °C, daraufhin erste Probenahme und sodann zusätzliches 1-stündiges Vermahlen bei 32 °C.

Der Katalysator wurde entsprechend Ausführungsbeispiel 38 geprüft. Die Produktivität der ersten Probenahmemenge betrug 4600 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (230000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) bei einem isotaktischen Index von 87,2. Die zweite Probenahme erreichte eine Produktivität von 5100 g Polypropylen pro Gramm Katalysator (255000 g Polypropylen pro Gramm Titanium) mit einem isotaktischen Index von 93,9.

Ausführungsbeispiel 41

Eine Probemenge einer nach Ausführungsbeispiel 32 hergestellten Katalysatorkomponente wurde bei der Polymerisation von Ethylen geprüft. Ein ummantelter und mit magnetischer Rührvorrichtung ausgestatteter 1-l-Autoklav wurde bei 25 °C mit Ethylen durchspült. Diesem Autoklaven wurden 194 mg Triethylaluminium (TEAL) sowie darauffolgend 16 mg der gemäß Ausführungsbeispiel 32 hergestellten Katalysatorkomponente zugeführt. Die Katalysatorkomponente wurde in Form einer 40 mg/ml-Dispersion in Mineralöl zugesetzt. Der Autoklav wurde mit Wasserstoff unter einen Druck von 4,5 at (65 psig) gesetzt. Nun wurden dem Autoklaven unter Druck 500 ml Isobutan sowie darauffolgend Ethylen eingespeist; der Reaktorinhalt wurde auf einen Gesamtdruck von 35 at (500 psig) bei 85 °C gebracht. Nach einer Stunde wurde die Polymerisierung beendet, das Isobutan sowie nicht in Reaktion gegangenes Ethylen

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8

⁴⁵
- 45 -

wurde abgezogen, das produzierte Polyethylen wurde dargestellt.

Der Katalysator erzeugte 9700 g Polyethylen pro Gramm Katalysator (485000 g Polyethylen pro Gramm Titanum). Der Schmelzindex des Polymers betrug 3,1 g pro 1 min, die Dichte erreichte 0,9694 g pro cm^3 , das Mw/Mn-Verhältnis betrug 6,2.

Ausführungsbeispiel 42

Die Polymerisation gemäß Ausführungsbeispiel 41 wurde wiederholt, wobei die Polymerisation allerdings über 4 h hinweg durchgeführt wurde. Der Katalysator erzeugte 20800 g Polyethylen pro Gramm Katalysator (1040000 g Polypropylen pro Gramm Titanum) während dieser Zeitspanne. Die Katalysator-Produktivität betrug somit 5200 g Polyethylen pro Gramm Katalysator pro Stunde (260000 g Polyethylen pro Gramm Titanum pro Stunde). Der Schmelzindex des Polymers erreichte 8,8 g pro 10 min, die Dichte betrug 0,9666 g pro cm^3 , das Mw/Mn-Verhältnis belief sich auf 4,9.

Ausführungsbeispiel 43

Die Polymerisation nach Ausführungsbeispiel 41 wurde wiederholt, wobei allerdings anstelle von Triethylaluminium Triisobutylaluminium (TIBAL) als Kokatalysator eingesetzt wurde. Verwendet wurden weiter 20 mg der gemäß Ausführungsbeispiel 32 hergestellten Katalysatorkomponente, der Wasserstoffdruck wurde auf 3,5 at (50 psig) eingestellt. Der Katalysator produzierte 7300 g Polyethylen pro Gramm

- 45 -

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 46 -

Katalysator (365000 g Polyethylen pro Gramm Titanium). Der Schmelzindex des Polymers betrug 0,9 g pro 10 min, die Dichte erreichte 0,9593 g pro cm^3 , Mw/Mn-Verhältnis belief sich auf 5,0.

Ausführungsbeispiel 44

Entsprechend der Verfahrensweise nach Ausführungsbeispiel 1 wurde ein Katalysator hergestellt und bei der Massenpolymerisation von 1-Buten getestet. In einen mit Rührwerk versehenen 1-l-Autoklaven wurden 229 mg TEAL, 100 mg MPT und 20 mg des Katalysators eingebracht. Der Autoklav wurde unter einen Wasserstoffdruck von 0,7 at (10 psig) gesetzt und dann mit 500 ml 1-Buten beschickt. Die Polymerisation wurde bei 40 °C über 2 h hinweg durchgeführt. Danach wurde das nicht in Reaktion gegangene 1-Buten abgefackelt, das entstandene Polybuten wurde aufbereitet. Der Katalysator erzeugte 64 g Polybuten bei einer Ausbeute von 3200 g Polybuten pro Gramm Katalysator. Bei 16stündiger Extraktion mittels kochendem Diethylether in einem Soxhlet-Extraktionsapparat zeigte sich, daß die etherunlösliche Fraktion des produzierten Polymers 94,4 % ausmachte.

Angesichts der vorstehenden Beschreibung sowie der vorstehenden Ausführungsbeispiele sollten dem mit dem Fachgebiet Vertrauten weitere Modifikationen und alternative Verkörperungen der vorliegenden Erfindung deutlich werden. So kann es sich beispielsweise als vorteilhaft erweisen, die flüssigen Reaktanten wie etwa Methylphenylether, Ethylbenzoat und Titaniumtetrachlorid während der anfänglichen 30...60 min jeweiligen Vermahlungsstadien durch dosiertes Sprühen langsam zuzusetzen, um so die Bildung

12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - ⁴⁷~~48~~ -

eines pastenähnlichen Gemisches der Bestandteile zu vermeiden. Darüber hinaus sind die vorstehenden Beschreibungen und Ausführungsbeispiele lediglich zur Erläuterung und Illustration dargelegt; sie sollen den Fachmann unterrichten und befähigen, die vorliegende Erfindung zu nutzen.

Wenn auch die bevorzugte Verkörperung als die derzeit beste Realisierungsvariante angesehen wird, so ist sie doch keinesfalls die einzig mögliche Verkörperung. Dem Fachmann wird deutlich werden, daß eine Vielzahl von Modifikationen und Abwandlungen dieses spezifischen Verfahrens und dieser spezifischen Zusammensetzung vorgenommen werden können, ohne daß damit von Bereich und Geist der vorliegenden Erfindung abgewichen wird. So kann beispielsweise der offengelegte Katalysator auch für die Polymerisierung anderer Olefine als nur der Alphaolefine geeignet sein. Darüber hinaus können andere Trägerstoffe als Magnesiumchlorid sowie andere aktive Übergangsmetallverbindungen als gerade Titaniumtetrachlorid wirtschaftliche Brauchbarkeit erlangen. Es ist die Absicht des Anmelders, mit dem nachstehenden Patentanspruch derartige Modifikationen und Variationen als Fall innerhalb des eigentlichen Geistes und Bereiches der vorliegenden Erfindung einzubeziehen.

230952 8 -48-

Berlin, den 12.1.1983

59 225/18

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung eines für den Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation brauchbaren Katalysatorträgers, gekennzeichnet dadurch, daß
 - A) eine erste titanfreie, partikuläre, zum Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation geeignete Substanz mit einem zweiten Feststoff zwecks Bildung eines titaniumfreien, partikulären Trägergemisches durchsetzt wird, wobei sich dieser zweite Feststoff von der genannten ersten partikulären Substanz unterscheidet, substantiell aber den gleichen strukturellen Aufbau besitzt und nach diesem Durchsetzen dem so erhaltenen partikulären Trägergemisch eine organische Elektronendonatorverbindung appliziert wird, wobei mindestens ein Teil der genannten Elektronendonatorverbindung mit dem genannten zweiten Feststoff zumindest auf der Oberfläche der genannten partikulären Trägermischung reagiert, um somit einen titaniumfreien, festen, partikulären Katalysatorträger herzustellen, welcher eine geringere spezifische Oberfläche als die genannte partikuläre Trägermischung aufweist, oder
 - B) (a) ein titaniumfreier, fester, partikulärer Katalysatorträger produziert wird, welcher sich zusammensetzt aus
 - (i) einem Magnesium- oder Mangandihalogenid;
 - (ii) einem zweiten, mit dem genannten Magnesium- oder Mangandihalogenid durchsetzten Stoff, wobei dieser zweite Stoff in der Lage ist, mit einer organischen Elektronendonatorverbindung ein Reaktions- oder Additionsprodukt zu bilden; und

230952 8

-49-

12.1.1983

59 225/18

(iii) einer ersten organischen Elektronendonatorverbindung, von welcher mindestens ein Teil mit mindestens einem Teil des genannten zweiten Feststoffes in Reaktion geht, um ein Reaktionsprodukt auf mindestens der Oberfläche des genannten Trägers zu bilden, wobei der genannte Träger eine geringere Oberfläche als das mittels Durchsetzen von genanntem Dihalogenid und genanntem zweiten Feststoff gebildete Produkt aufweist; und

(b) mindestens die Oberfläche des genannten Trägers einer polymerisationsaktiven flüssigen Titaniumverbindung ausgesetzt wird, um durch die Bindung der Titaniumverbindung zumindest an die Oberfläche des genannten titaniumfreien Katalysatorträgers eine feste, titaniumhaltige Katalysatorkomponente zu bilden, wobei die Menge des dem Katalysatorträger ausgesetzten Titaniums sowie die Menge des in der genannten Katalysatorkomponente befindlichen Titaniums einander im wesentlichen entsprechen, oder

C) es sich zusammensetzt aus

(a) der Zerkleinerung eines für den Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation geeigneten partikulären Stoffes gemeinsam mit einem hiervon differenten, aber substantiell isostrukturellen Feststoff zwecks Durchsetzen des genannten partikulären Stoffes mit mit dem genannten Feststoff, um eine innige Beimischung zu erreichen;

(b) dem Einwirken einer organischen Elektronendonatorverbindung auf die genannte innige Beimischung und dem Reagieren zumindest eines Teiles der genann-

ten Elektronendonatorverbindung mit mindestens einem Teil der Oberfläche der genannten innigen Beimischung, um die Oberfläche der genannten innigen Beimischung zu vermindern und so einen Katalysatorträger zu produzieren; und

(c) dem Einwirken des genannten Katalysatorträgers auf eine polymerisationsaktive Übergangsmetallverbindung, welche geeignet ist, zumindest auf der Oberfläche des genannten Katalysatorträgers gebunden zu werden, um so eine feste Katalysatorkomponente zu bilden, wobei die Menge der in dieser Katalysatorkomponente vorliegenden Übergangsmetallverbindung im wesentlichen jener Menge Übergangsmetallverbindung entspricht, welche dem genannten Träger bei der Herstellung der genannten Katalysatorkomponente ausgesetzt wurde,

2. Verfahren nach Punkt 1A, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte erste partikuläre Substanz aus der aus Magnesiumdihalogeniden und Mangandihalogeniden bestehende Gruppe ausgewählt wird.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte titaniumfreie, feste, partikuläre Katalysator-Trägerstoff eine Oberfläche von weniger als etwa $2 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem genannten ersten partikulären Stoff um Magnesiumchlorid handelt, daß der substantiell mit diesem isostrukturelle zweite Feststoff Aluminiumtrichlorid ist und es sich bei der genannten organischen Elektronendonatorverbindung um Anisol handelt.

5. Verfahren nach Punkt 1B, gekennzeichnet dadurch, daß desweiteren der genannte titaniumfreie, feste, partikuläre Katalysatorträger einer zweiten organischen Elektronendonatorverbindung vor, gleichzeitig mit oder nach der Zusammenfügung mit der genannten flüssigen Titaniumverbindung ausgesetzt wird, wobei diese genannte zweite organische Elektronendonatorverbindung unter jenen Verbindungen ausgewählt wurde, welche in der Lage sind, mit der genannten flüssigen Titaniumverbindung ein Reaktions- oder Additionsprodukt zu bilden und des weiteren keine nachteiligen Wirkungen auf die Polymerisation auszuüben.
6. Verfahren nach Punkt 1B oder 5, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte Magnesium- oder Mangandihalogenid mit dem genannten zweiten Feststoff durchsetzt wurde, bevor es der genannten ersten organischen Elektronendonatorverbindung ausgesetzt wird.
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte Magnesium- oder Mangandihalogenid und der genannte zweite Feststoff, welche beide substantiell isostrukturell sind, gemeinsam zerkleinert werden, daß sodann das Gemisch des mit dem genannten Magnesium- oder Mangandihalogenid durchgesetzten zweiten Feststoffes gemeinsam mit der genannten ersten organischen Elektronendonatorverbindung zerkleinert wird und so ein unter den Reaktionsbedingungen flüchtiges Reaktions-Nebenprodukt erzeugt wird.
8. Verfahren nach Punkt 1B, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte erste Elektronendonatorverbindung durch den Besitz von mindestens einer funktionellen Gruppe

charakterisiert ist, welche unter jenen organischen funktionellen Gruppen ausgewählt wurde, die mit dem genannten zweiten Feststoff unter den bei der Herstellung der genannten Katalysatorkomponente herrschenden Bedingungen zumindest ein flüchtiges Reaktionsprodukt zu bilden vermag.

9. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß sowohl die genannte erste als auch die genannte zweite organische Elektronendonatorverbindung aus der Gruppe jener organischen Verbindungen ausgewählt wurde, welche zumindest ein Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom enthalten, das als Elektronendonator zu fungieren vermag.
10. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der Übergangsmetallverbindung um eine flüssige Titaniumverbindung handelt.
11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß die Schritte des aufeinander Einwirkens durch gemeinsames Zerkleinern der genannten Elektronendonatorverbindung mit der genannten innigen Beimischung sowie anschließendes gemeinsames Zerkleinern der genannten flüssigen Titaniumverbindung mit dem genannten titaniumfreien Katalysatorträger vollzogen werden.
12. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß darüber hinaus nach Schritt (b) und vor Schritt (c) ein gemeinsames Zerkleinern des genannten titaniumfreien Katalysatorträgers und einer zweiten organischen Elektronendonatorverbindung erfolgt, wobei das molare Verhältnis von genannter zweiter Elektronen-

230952 8 - 53 -

12.1.1983

59 225/18

donatorverbindung zu genannter Titaniumverbindung = 1 oder größer als 1 ist.

13. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Titaniumverbindung ein flüssiger Komplex oder ein fester Komplex einer flüssigen Titaniumverbindung mit einer zweiten organischen Elektronendonatorverbindung ist, wobei das molare Verhältnis von genannter zweiter Elektronendonatorverbindung zu genannter flüssiger Titaniumverbindung größer als 1 oder ≥ 1 ist.
14. Feste, titaniumhaltige, zum Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation geeignete Katalysatorkomponente, gekennzeichnet dadurch, daß
- A) sie hergestellt wird mittels
- (a) Bildung eines titaniumfreien, festen partikulären Trägers durch
- (i) Durchsetzen eines titaniumfreien, partikulären, zum Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation geeigneten Stoffes mit einem im wesentlichen isostrukturellen zweiten Feststoff, um eine innige Beimischung oder eine feste Lösung zu erzeugen; und
- (ii) Einwirken einer organischen Elektronendonatorverbindung auf die genannte innige Beimischung oder feste Lösung unter Bedingung, die es gestatten, daß mindestens ein Teil der genannten organischen Elektronendonatorverbindung mit dem genannten zweiten Feststoff mindestens auf der Oberfläche der genannten innigen Beimischung oder festen Lösung reagiert, um auf diese Weise einen titaniumfreien, festen, parti-

kulären Träger zu produzieren, welcher eine geringere Oberfläche als die genannte innige Beimischung oder feste Lösung aufweist; und

(b) Einwirken des genannten partikulären Trägers auf eine polymerisationsaktive Titaniumverbindung, welche geeignet ist, zumindest auf der Oberfläche des genannten Trägers gebunden zu werden, um so eine feste, titaniumhaltige Katalysatorkomponente zu bilden, welche eine Oberfläche von weniger als etwa $1 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und wobei die Menge des in der genannten Katalysatorkomponente vorliegenden Titans im wesentlichen jener Titanmenge entspricht, die bei der Herstellung der genannten Katalysatorkomponente auf den genannten Träger einwirkte, oder

B) sie enthält:

(a) einen Kern, bestehend aus einer miteinander durchsetzten Beimischung von ersten und zweiten Stoffen, wobei der genannte erste Stoff aus der aus einem Magnesiumdihalogenid oder einem Mangandihalogenid bestehenden Gruppe ausgewählt wurde und zum Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation geeignet ist, und der genannte zweite Stoff im wesentlichen den gleichen strukturellen Aufbau wie der genannte erste Stoff aufweist;

(b) ein Reaktionsprodukt zumindest auf der Oberfläche des genannten Kernes, wobei dieses Reaktionsprodukt in situ durch eine Reaktion zwischen dem zweiten Feststoff und einer ersten organischen Elektronendonatorverbindung während der gemeinsamen Zerkleinerung der genannten organischen Elektronendonatorverbindung mit dem vorgeformten Kern ge-

bildet worden war;

(c) wahlweise eine zweite organische Elektronendonatorverbindung auf dem genannten Kern, wobei diese zweite Elektronendonatorverbindung insofern für den Einsatz bei der Polymerisation von Alphaolefinen geeignet ist, als die sterische Regelmäßigkeit des resultierenden Polymers steigert; und

(d) eine polymerisationsaktive Übergangsmetallverbindung, die in einer Quantität an den genannten Kern gebunden ist, welche im wesentlichen jener Quantität der Übergangsmetallverbindung entspricht, die während der Herstellung der genannten Katalysatorkomponente auf den genannten Kern einwirkte, wobei die genannte Katalysatorkomponente weiterhin dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine spezifische Oberfläche von weniger als $1\text{m}^2/\text{g}$ aufweist,

C) er sich zusammensetzt aus dem Reaktionsprodukt

(i) eines wasserhaltigen, partikulären, zum Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation geeigneten Trägermaterials und

(ii) einem dehydrierenden Agens, welches mit dem Wasser im genannten Katalysatorträgermaterial zu reagieren vermag, um unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein flüchtiges Reaktionsprodukt und einen im wesentlichen wasserfreien und für den Einsatz in der Alphaolefin-Polymerisation geeigneten Katalysatorträger zu erzeugen, wobei das genannte dehydrierende Agens lediglich in einer zur Reaktion mit Wasser ausreichenden Menge vorhanden ist, was möglicherweise beeinträchtigenden Einfluß auf die Katalysatoraktivität ausübt.

15. Feste Katalysatorkomponente nach Punkt 14B, gekennzeichnet dadurch, daß die genannten ersten und zweiten Elektronendonatorverbindungen aus jener aus organischen Verbindungen bestehenden Gruppe ausgewählt wurden, welche (i) mindestens ein Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom enthalten, welches als Elektronendonatoratom fungieren kann und welche (ii) dadurch charakterisiert ist, daß sie mindestens einen Anteil von jenen organischen Anteilen aufweist, welche mit dem genannten zweiten Stoff unter den bei der Herstellung der genannten Katalysatorkomponente herrschenden Bedingungen mindestens ein leichtflüchtiges Reaktionsprodukt hervorbringen.
16. Feste Katalysatorkomponente nach Punkt 15, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte zweite Feststoff unter den Aluminiumtrihalogeniden ausgewählt wird, die genannte erste Elektronendonatorverbindung unter den Arylalkylethern ausgewählt wird, die genannte zweite Elektronendonatorverbindung unter den Alkylestern der aromatischen Karbonsäuren ausgewählt wird und die genannte polymerisationsaktive Übergangsmetallverbindung unter den Titaniumtetrahalogeniden ausgewählt wird.
17. Feststoff-Katalysatorverbindung nach Punkt 15, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem genannten ersten und zweiten Stoff um Magnesiumdichlorid und Aluminiumtrichlorid handelt, daß es sich bei der genannten ersten und zweiten Elektronendonatorverbindung um Methylphenylether und Ethylbenzoat handelt, und daß es sich bei der genannten polymerisationsaktiven Übergangsmetallverbindung um Titaniumtetrachlorid handelt.

230952 8

-57-

12.1.1983

59 225/18

18. Katalysatorträger nach Punkt 14C, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte dehydrierende Agens aus der aus den Silikontetrahalogeniden, Kalziumhydrid und Kalziumkarbid bestehenden Gruppe ausgewählt wird.
19. Katalysatorträger nach Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem genannten dehydrierenden Agens um Silikontetrachlorid handelt.

Berlin, den 12. 12. 1981

C 08 F/ 230 952/8

59 225 18

230952 8 - 1 -

Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers.

Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf einen hochwirksamen Trägerkatalysator zur Produktion von Polyolefinen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Organometallische Verbindungen sind in Kombination mit Übergangsmetallverbindungen verwendet worden, um die Erzeugung von Ethylen- und Alphaolefinpolymeren mit hoher relativer Molekülmasse zu katalysieren sowie um unter deren Einsatz wiederum Polymere mit hoher sterischer Regelmäßigkeit zu produzieren.

Die bei diesen Verfahren verwendeten basischen Katalysatoren werden durch Kombination eines Übergangsmetallsalzes mit einem Metallalkyl oder Hydrid gebildet. Häufig werden Titaniumtrichlorid und ein Aluminiumalkyl wie etwa Triethylaluminium oder Diethylaluminiumchlorid verwendet. Derartige Katalysatoren weisen jedoch allgemein eine niedrige Produktivität auf und bilden nur Polymere mit geringer sterischer Regelmäßigkeit.

Isotaktisches Polypropylen entsteht aus einer Kopf-Schwanz-Verkettung der Monomereinheiten, in deren Ergebnis alle asymmetrischen Kohlenstoffatome die gleiche Konfiguration