



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 17 903 T2 2008.11.13**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 525 231 B1

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 17 903.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/06635**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 762 504.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/005359**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.06.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.01.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.04.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.12.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.11.2008**

(30) Unionspriorität:

**02077653 02.07.2002 EP
418884 P 15.10.2002 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**BALBONTIN, Giulio, 17100 Savona, IT; MORINI,
Giampiero, 35100 Padova, IT**

(74) Vertreter:

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

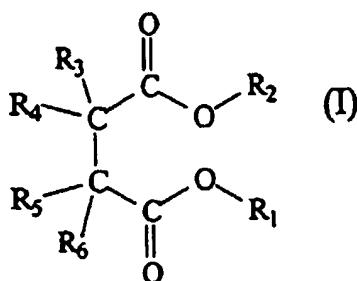
(54) Bezeichnung: **KATALYSATORSYSTEM FÜR DIE POLYMERISATION VON OLEFINEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysatorkomponente, die auf einen inerten porösen Träger aufgebracht ist, für die Polymerisation von Olefinen, und die Verwendung der Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere eine Katalysatorkomponente, die für die stereospezifische Polymerisation von Olefinen geeignet ist, die Ti, Mg, Halogen und eine Elektronendonorverbindung, ausgewählt aus Estern von Succinsäuren (Succinate), umfasst. Die Katalysatorkomponente ist auf einen inerten porösen Träger, wie ein poröses Polymer oder poröse anorganische Oxide, aufgebracht. Dieser Katalysator ist, wenn er bei der Polymerisation von Olefinen und insbesondere von Propylen verwendet wird, in der Lage, Polymere in hohen Ausbeuten mit hohem Isotaxie-Index, der sich in Form einer hohen Xylenunlöslichkeit und breiten Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) ausdrückt, zu ergeben. Die chemische Klasse der Succinate ist im Gebiet bekannt. EP-A-86473 erwähnt die Verwendung unsubstituierter Succinate als interne Donoren in Katalysatorkomponenten für die Polymerisation von Olefinen. Die Verwendung von Diisobutylsuccinat und Di-n-butylsuccinat wird ebenfalls erläutert. Die Ergebnisse, die in Bezug auf Isotaxie-Index und Ausbeuten erhalten wurden, sind jedoch schlecht. Die Verwendung von Polycarbonsäureestern, die Succinate einschließen, als interne Donoren in Katalysatorkomponenten für die Polymerisation von Olefinen ist ebenfalls allgemein in EP 125911 offenbart. Diethylmethylsuccinat und Diallylethylsuccinat werden in der Beschreibung erwähnt, obwohl sie nicht erläutert werden. Des Weiteren erwähnt EP263718 die Verwendung von Diethylmethylsuccinat und Di-n-butyylethylsuccinat als interne Donoren, erläutert sie jedoch nicht. Substituierte Succinate sind in WO 00/63261 angeführt, die Möglichkeit, das darin beschriebene Katalysatorsystem auf einen Träger aufzubringen, ist in diesem Dokument jedoch nicht angeführt. Katalysatorsysteme auf einem Träger, die Ti, Mg, Halogen und einen Diether als internen Donor enthalten, sind aus US 5,122,432 bekannt. Es betrifft ein Katalysatorsystem, das Ti und Mg und einen Diether als internen Donor enthält, auf einem Metallocidträger. Nach diesem Dokument ist das Katalysatorsystem, das auf einen Träger aufgebracht ist, aktiver und stereospezifischer als das ohne Träger. Dieses Dokument betrifft nicht ein Katalysatorsystem, das ein Succinat als internen Donor enthält. US 5,244,855 betrifft ein Katalysatorsystem, das Ti, Mg und eine Elektronendonorverbindung enthält, das auf ein poröses organisches Harz aufgebracht ist. Das beschriebene Katalysatorsystem weist eine erhöhte Stereoselektivität auf und produziert ein Polymer mit einer besseren Morphologie als das Katalysatorsystem ohne Träger. Selbst wenn Succinate als Elektronendonorverbindungen angeführt sind, sind sie nie geprüft worden. Der Anmelder stellte fest, dass wenn ein Katalysatorsystem, das Magnesium, eine Titanverbindung und ein Succinat als Elektronendonor umfasst, auf einen inerten porösen Träger aufgebracht wird, es möglich ist, Polymere zu erhalten, die eine breitere Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) aufweisen als der Katalysator ohne Träger. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist eine feste Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, umfassend einen inerten porösen Träger, Mg, Ti, Halogen und eine Elektronendonorverbindung, ausgewählt aus Succinaten der Formel (I):



wobei die Reste R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden voneinander sind, ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Alkyl-, $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ -Cycloalkyl-, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Aryl-, $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ -Alkylaryl- oder $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ -Arylalkylrest sind, der gegebenenfalls Heteroatome enthält, die zu den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente gehören; die Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , die gleich oder verschieden voneinander sind, Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Alkyl-, $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ -Cycloalkyl-, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Aryl-, $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ -Alkylaryl- oder $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ -Arylalkylrest sind, der gegebenenfalls Heteroatome enthält, die zu den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente gehören; und die Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , die mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sind, miteinander verknüpft werden können, um einen $\text{C}_3\text{--C}_8$ -Ring zu bilden. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkyl-, $\text{C}_3\text{--C}_8$ -Cycloalkyl-, $\text{C}_6\text{--C}_8$ -Aryl-, $\text{C}_7\text{--C}_8$ -Alkylaryl- oder $\text{C}_7\text{--C}_8$ -Arylalkylreste. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, wobei R^1 und R^2 aus primären $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkylresten und insbesondere verzweigten primären $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkylresten ausgewählt sind. Beispiele für geeignete Gruppen R^1 und R^2 sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, Neopentyl, 2-Ethylhexyl. Besonders bevorzugt sind Ethyl, Isobutyl und Neopentyl.

[0002] Eine der bevorzugten Gruppen der Verbindungen, die durch die Formel (I) beschrieben sind, ist die, wobei R³ bis R⁵ Wasserstoff sind und R⁶ ein verzweigtes C₃-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl oder C₇-C₁₀-Arylalkyl ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, wobei R⁶ eine verzweigte primäre C₃-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₃-C₁₀-Cycloalkylgruppe ist. Spezifische Beispiele für geeignete monosubstituierte Succinatverbindungen sind Diethyl-sec-butylsuccinat, Diethylhexylsuccinat, Diethylcyclopropylsuccinat, Diethylnorbornylsuccinat, Diethyl-(10)-perhydronaphthylsuccinat, Diethyltrimethylsilylsuccinat, Diethylmethoxysuccinat, Diethyl-p-methoxyphenylsuccinat, Diethyl-p-chlorphenylsuccinat, Diethylphenylsuccinat, Diethylcyclohexylsuccinat, Diethylbenzylsuccinat, Diethyl(cyclohexylmethyl)succinat, Diethyl-t-butylsuccinat, Diethylisobutylsuccinat, Diethylisopropylsuccinat, Diethyl neopentylsuccinat, Diethylisopentylsuccinat, Diethyl-(1,1,1-trifluor-2-propyl)succinat, Diethyl-(9-fluorenyl)succinat, Diisobutylphenylsuccinat, Diisobutyl-sec-butylsuccinat, Diisobutylhexylsuccinat, Diisobutylcyclopropylsuccinat, Diisobutyl-(2-norbornyl)succinat, Diisobutyl-(10)-perhydronaphthylsuccinat, Diisobutyltrimethylsilylsuccinat, Diisobutylmethoxysuccinat, Diisobutyl-p-methoxyphenylsuccinat, Diisobutyl-p-chlorphenylsuccinat, Diisobutylcyclohexylsuccinat, Diisobutylbenzylsuccinat, Diisobutyl(cyclohexylmethyl)succinat, Diisobutyl-t-butylsuccinat, Diisobutylisobutylsuccinat, Diisobutylisopropylsuccinat, Diisobutylneopentylsuccinat, Diisobutylisopentylsuccinat, Diisobutyl-(1,1,1-trifluor-2-propyl)succinat, Diisobutyl-(9-fluorenyl)succinat, Dineopentyl-sec-butylsuccinat, Dineopentylhexylsuccinat, Dineopentylcyclopropylsuccinat, Dineopentyl-(2-norbornyl)succinat, Dineopentyl-(10)-perhydronaphthylsuccinat, Dineopentyltrimethylsilylsuccinat, Dineopentylmethoxysuccinat, Dineopentyl-p-methoxyphenylsuccinat, Dineopentyl-p-chlorphenylsuccinat, Dineopentylphenylsuccinat, Dineopentylcyclohexylsuccinat, Dineopentylbenzylsuccinat, Dineopentyl(cyclohexylmethyl)succinat, Dineopentyl-t-butylsuccinat, Dineopentylisobutylsuccinat, Dineopentylisopropylsuccinat, Dineopentylneopentylsuccinat, Dineopentylisopentylsuccinat, Dineopentyl-(1,1,1-trifluor-2-propyl)succinat, Dineopentyl-(9-fluorenyl)succinat.

[0003] Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen innerhalb derer der Formel (I) ist die, wobei mindestens zwei Reste von R³ bis R⁶ verschieden von Wasserstoff und aus einem C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome enthält, ausgewählt sind. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, wobei die zwei Reste, die verschieden von Wasserstoff sind, an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind. Spezifische Beispiele geeigneter 2,2-disubstituierter Succinate sind: Diethyl-2,2-dimethylsuccinat, Diethyl-2-ethyl-2-methylsuccinat, Diethyl-2-benzyl-2-isopropylsuccinat, Diethyl-2-(cyclohexylmethyl)-2-isobutylsuccinat, Diethyl-2-cyclopentyl-2-n-propylsuccinat, Diethyl-2,2-diisobutylsuccinat, Diethyl-2-cyclohexyl-2-ethylsuccinat, Diethyl-2-isopropyl-2-methylsuccinat, Diethyl-2,2-diisopropyl-2-isobutyl-2-ethylsuccinat, Diethyl-2-(1,1,1-trifluor-2-propyl)-2-methylsuccinat, Diethyl-2-isopentyl-2-isobutylsuccinat, Diethyl-2-phenyl-2-n-butylsuccinat, Diisobutyl-2,2-dimethylsuccinat, Diisobutyl-2-ethyl-2-methylsuccinat, Diisobutyl-2-benzyl-2-isopropylsuccinat, Diisobutyl-2-(cyclohexylmethyl)-2-isobutylsuccinat, Diisobutyl-2-cyclopentyl-2-n-propylsuccinat, Diisobutyl-2,2-diisobutylsuccinat, Diisobutyl-2-cyclohexyl-2-ethylsuccinat, Diisobutyl-2-isopropyl-2-methylsuccinat, Diisobutyl-2-isobutyl-2-ethylsuccinat, Diisobutyl-2-(1,1,1-trifluor-2-propyl)-2-methylsuccinat, Diisobutyl-2-isopentyl-2-isobutylsuccinat, Diisobutyl-2,2-diisopropylsuccinat, Diisobutyl-2-phenyl-2-n-propylsuccinat, Dineopentyl-2,2-dimethylsuccinat, Dineopentyl-2-ethyl-2-methylsuccinat, Dineopentyl-2-benzyl-2-isopropylsuccinat, Dineopentyl-2-(cyclohexylmethyl)-2-isobutylsuccinat, Dineopentyl-2-cyclopentyl-2-n-propylsuccinat, Dineopentyl-2,2-diisobutylsuccinat, Dineopentyl-2-cyclohexyl-2-ethylsuccinat, Dineopentyl-2-isopropyl-2-methylsuccinat, Dineopentyl-2-isobutyl-2-ethylsuccinat, Dineopentyl-2-(1,1,1-trifluor-2-propyl)-2-methylsuccinat, Dineopentyl-2,2-diisopropylsuccinat, Dineopentyl-2-isopentyl-2-isobutylsuccinat, Dineopentyl-2-phenyl-2-n-butylsuccinat.

tyl-2,3-diisobutylsuccinat, Diisobutyl-2,3-dineopentylsuccinat, Diisobutyl-2,3-diisopentylsuccinat, Diisobutyl-2,3-(1,1,1-trifluor-2-propyl)succinat, Diisobutyl-2,3-n-propylsuccinat, Diisobutyl-2,3-(9-fluorenyl)succinat, Diisobutyl-2-isopropyl-3-i-butylsuccinat, Diisobutyl-2-tert-butyl-3-i-propylsuccinat, Diisobutyl-2-isopropyl-3-cyclohexylsuccinat, Diisobutyl-2-isopentyl-3-cyclohexylsuccinat, Diisobutyl-2-n-propyl-3-(cyclohexylmethyl)succinat, Diisobutyl-2-cyclohexyl-3-cyclopentylsuccinat, Diisobutyl-2,2,3,3-tetramethylsuccinat, Diisobutyl-2,2,3,3-tetraethylsuccinat, Diisobutyl-2,2,3,3-tetrapropylsuccinat, Diisobutyl-2,3-diethyl-2,3-diisopropylsuccinat, Dineopentyl-2,3-bis(trimethylsilyl)succinat, Dineopentyl-2,2-di-sec-butyl-3-methylsuccinat, Dineopentyl-2-(3,3,3-trifluorpropyl)-3-methylsuccinat, Dineopentyl-2,3-bis(2-ethylbutyl)succinat, Dineopentyl-2,3-dietethyl-2-isopropylsuccinat, Dineopentyl-2,3-disopropyl-2-methylsuccinat, Dineopentyl-2,3-dicyclohexyl-2-methylsuccinat, Dineopentyl-2,3-dibenzylsuccinat, Dineopentyl-2,3-diisopropylsuccinat, Dineopentyl-2,3-bis(cyclohexylmethyl)succinat, Dineopentyl-2,3-di-t-butylsuccinat, Dineopentyl-2,3-diisobutylsuccinat, Dineopentyl-2,3-dineopentylsuccinat, Dineopentyl-2,3-diisopentylsuccinat, Dineopentyl-2,3-(1,1,1-trifluor-2-propyl)succinat, Dineopentyl-2,3-n-propylsuccinat, Dineopentyl-2,3-(9-fluorenyl)succinat, Dineopentyl-2-isopropyl-3-isobutylsuccinat, Dineopentyl-2-t-butyl-3-isopropylsuccinat, Dineopentyl-2-isopropyl-3-cyclohexylsuccinat, Dineopentyl-2-isopentyl-3-cyclohexylsuccinat, Dineopentyl-2-n-propyl-3-(cyclohexylmethyl)succinat, Dineopentyl-2-cyclohexyl-3-cyclopentylsuccinat, Dineopentyl-2,2,3,3-tetramethylsuccinat, Dineopentyl-2,2,3,3-tetraethylsuccinat, Dineopentyl-2,2,3,3-tetrapropylsuccinat, Dineopentyl-2,3-diethyl-2,3-diisopropylsuccinat. Wie oben erwähnt, sind die Verbindungen, die der Formel (I) entsprechen, wobei zwei oder vier der Reste R^3 bis R^6 , die mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sind, miteinander verknüpft sind, um einen C_3-C_8 -Ring zu bilden, ebenfalls bevorzugt. Spezifische Beispiele für geeignete Verbindungen sind 1-(Ethoxycarbonyl)-1-(ethoxyacetyl)-2,6-dimethylcyclohexan, 1-(Ethoxycarbonyl)-1-(ethoxyacetyl)-2,5-dimethylcyclopentan, 1-(Ethoxycarbonyl)-1-(ethoxyacetyl)-2-methylcyclohexan, 1-(Ethoxycarbonyl)-1-(ethoxy(cyclohexyl)acetyl)cyclohexan. Für den Fachmann ist leicht ableitbar, dass alle oben erwähnten Verbindungen entweder in Form reiner Stereoisomere oder in Form von Mischungen von Enantiomeren oder einer Mischung von Stereoisomeren und Enantiomeren verwendet werden können. Wenn ein reines Isomer verwendet werden soll, wird es gewöhnlich unter Verwendung üblicher Verfahren, die im Gebiet bekannt sind, isoliert. Einige der Succinate der vorliegenden Erfindung können insbesondere als reine rac- oder meso-Form bzw. als Mischungen davon verwendet werden.

[0005] Wie oben erklärt, umfassen die Katalysatorkomponenten der Erfindung zusätzlich zu den obigen Elektronendonoren einen inerten Träger, Ti, Mg und Halogen. Die Katalysatorkomponenten umfassen insbesondere eine Titanverbindung mit mindestens einer Ti-Halogen-Bindung und die oben erwähnte Elektronendonorverbindung und ein Mg-Halogenid, die auf den inerten porösen Träger aufgebracht sind. Das Magnesiumhalogenid ist vorzugsweise $MgCl_2$ in aktiver Form, das aus der Patentliteratur als ein Träger für Ziegler-Natta-Katalysatoren allgemein bekannt ist. Die Patente USP 4,298,718 und USP 4,495,338 waren die ersten, die die Verwendung dieser Verbindungen in der Ziegler-Natta-Katalyse beschrieben. Es ist aus diesen Patenten bekannt, dass die Magnesiumdihalogenide in aktiver Form, die als Träger der Komponenten der Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen verwendet werden, durch Röntgenspektren charakterisiert werden, wobei die intensivste Beugungslinie, die in dem Spektrum des nicht aktiven Halogenids erscheint, in der Intensität reduziert und verbreitert ist, um ein Halo zu bilden. Die bevorzugten Titanverbindungen, die in der Katalysatorkomponente der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind $TiCl_4$ und $TiCl_3$; des Weiteren können auch Ti-Halogenalkoholate der Formel $Ti(OR^7)_{n_y}X_y$, wobei n die Wertigkeit von Titan, X Halogen und y eine Zahl zwischen 1 und n und R^7 ein C_2-C_8 -Alkyl-, C_3-C_8 -Cycloalkyl- oder C_6-C_8 -Arylrest ist, verwendet werden. In den Komponenten, die auf einen Träger aufgebracht sind, beträgt das molare Verhältnis von Mg/Ti von 0,5:1 bis 10:1, insbesondere von 2:1 bis 6:1, und das molare Verhältnis von Ti/Succinat von 0,5:1 bis 5:1. Der inerte poröse Träger liegt in Mengen vor, die größer sind als 40 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Komponente. Der inerte poröse Träger ist zum Beispiel poröse Oxide, wie poröse Metalloxide, zum Beispiel Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Al-Si, poröses Polymer, wie Styrol/Divinylbenzol-Copolymere, die zum Beispiel in US 5,244,855 oder EP 633 272 beschrieben sind, Polyethylen oder Polypropylen. Der bevorzugte inerte poröse Träger sind Metalloxide, insbesondere Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid. Bevorzugte poröse Träger weisen eine Porosität von größer als $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, gemessen mit dem nachstehend beschriebenen Hg-Verfahren, vorzugsweise von 1 bis $3 \text{ cm}^3/\text{g}$, auf. Die Oberfläche ist größer als $30 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) und vorzugsweise größer als $100 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere 100 bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Metalloxide enthalten im Allgemeinen Hydroxyl-Oberflächengruppen (z. B. in einer Menge von 1 bis 5 mmol/g Oxid), können jedoch auch keine derartigen Gruppen aufweisen. Die Oxide werden vorzugsweise in dem wasserfreien Zustand, d. h. frei von chemisch ungebundenem Wasser, verwendet. Chemisch ungebundenes Wasser kann jedoch in einer Menge von weniger als 30 mmol/g Träger vorliegen. Das Wasser kann entfernt werden, indem die Oxide einem Erhitzen bei Temperaturen von 150 bis 250°C unterzogen werden. Die Menge der Hydroxylgruppen wird durch Calcinieren der Oxide bei Temperaturen von gewöhnlich 250°C bis 900°C (je höher die Temperatur, desto geringer die Anzahl der vorliegenden Hydroxyle) gesteuert.

[0006] Poröse Polymere sind im Allgemeinen frei von Hydroxygruppen, sie können jedoch in die Polymerkette wie zum Beispiel in EP 633 272, EP 598 543 und US 5,942,586 beschrieben eingebracht werden. Verschiedene Verfahren können für die Herstellung der Katalysatorkomponente, die in der vorliegenden Erfindung beschrieben ist, verwendet werden. Das bevorzugte Verfahren umfasst die Schritte:

- (i) Imprägnieren des inerten porösen Trägers durch Suspendieren davon in einer Lösung von Magnesiumchlorid in einem organischen Lösemittel, wie Alkohol oder Ether, oder in einer Kohlenwasserstofflösung (Hexan, Heptan) eines Komplexes $MgCl_2 \cdot nTi(OR^7)_4$, wobei n eine Zahl von 1 bis 3 und R^7 ein C_2 - C_8 -Alkyl-, C_3 - C_8 -Cycloalkyl- oder C_6 - C_8 -Arylrest ist, und dann Abdampfen des Lösemittels;
- (ii) Reagieren des auf diese Weise erhaltenen Trägers mit einem Überschuss an $TiCl_4$, das ein Succinat der Formel (I) in Lösung enthält, bei Temperaturen von 60°C bis 135°C;
- (iii) Trennen des Feststoffs heiß von dem Überschuss an $TiCl_4$ und dann gründliches Waschen mit Hexan oder Heptan, bis keine Chlorionen in der Waschflüssigkeit vorliegen;
- (iv) gegebenenfalls Wiederholen der Behandlungen (ii) und (iii)

[0007] Es ist ebenfalls möglich, den inerten, porösen, mit einem Magnesiumdichlorid imprägnierten Träger zuerst mit dem Succinat der Formel (I) zu reagieren, und dann mit dem Titanetetrachlorid.

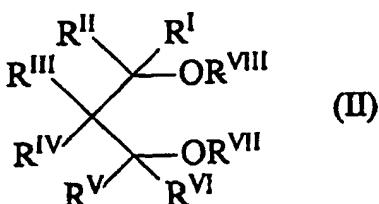
[0008] Das Succinat der Formel (I) kann auch während der Imprägnierung des porösen Trägers zugegeben werden, oder es kann nach der Reaktion mit der Titanverbindung reagiert werden. In diesem Fall ist es am besten, die Reaktion in Gegenwart eines aromatischen Lösemittels, wie Benzen und Toluol, durchzuführen. Wenn der poröse Träger mit anderen Magnesiumverbindungslösungen als Magnesiumhalogeniden verwendet wird, ist es am besten, die Verbindungen durch Reagieren davon mit Halogenierungsmitteln, wie gasförmiger HCl, $SiCl_4$, Al-Alkylhalogenide und Cl_3SiR^8 , wobei R^8 die gleiche Bedeutung wie R^1 hat, in Halogenide umzuwandeln. Der auf diese Weise imprägnierte und behandelte Träger wird dann mit $TiCl_4$ und mit der Etherverbindung reagiert, wobei den oben angegebenen Verfahren gefolgt wird.

[0009] Geeignete Magnesiumverbindungen, die andere sind als die Magnesiumhalogenide, umfassen R^7MgX , MgR^7_2 , $Mg(OR^7)_2$, $XMgOR^7$, $MgX_2 \cdot nTi(OR^7)_4$, wobei X Cl oder Br, R^7 ein C_2 - C_8 -Alkyl-, C_3 - C_8 -Cycloalkyl- oder C_6 - C_8 -Arylrest und n 1 bis 4 ist. Insbesondere ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Katalysator für die Polymerisation von Olefinen $CH_2=CHR$, wobei R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen ist, umfassend das Produkt der Reaktion zwischen:

- (a) einer festen Katalysatorkomponente, umfassend einen inerten porösen Träger, Mg, Ti und Halogen und einen Elektronendonator, ausgewählt aus Succinaten der Formel (I);
- (b) einer Alkylaluminiumverbindung und gegebenenfalls
- (c) einer oder mehreren Elektronendonatorverbindungen (externer Donor).

[0010] Die Alkylaluminiumverbindung (b) ist vorzugsweise ausgewählt aus Trialkylaluminiumverbindungen, wie zum Beispiel Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-octylaluminium. Es ist ebenfalls möglich, Mischungen von Trialkylaluminiumverbindungen mit Alkylaluminiumhalogeniden, Alkylaluminiumhydriden oder Alkylaluminiumsesquichloriden, wie $AlEt_2Cl$ und $Al_2Et_3Cl_3$, zu verwenden. Alkylalumoxane können ebenfalls verwendet werden.

[0011] Wie oben erwähnt, ist das Katalysatorsystem gemäß der vorliegenden Erfindung in der Lage, ein Polymer mit einem Polydispersitätsindex zu produzieren, der höher ist als mit dem entsprechenden Katalysator ohne Träger. Für Anwendungen, wobei ein sehr hoher Isotaxie-Index erforderlich ist, ist die Verwendung einer externen Donatorverbindung normalerweise ratsam. Der externe Donor (c) kann vom gleichen Typ sein oder er kann von dem Succinat der Formel (I) verschieden sein. Bevorzugte externe Elektronendonatorverbindungen umfassen Siliciumverbindungen, Ether, Ester, wie Ethyl-4-ethoxybenzoat, Amine, heterocyclische Verbindungen und insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Ketone und die 1,3-Diether der allgemeinen Formel (II):



wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden voneinander sind, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind, und R^7 und R^8 , die gleich oder verschieden voneinander sind, die gleiche Bedeutung wie R^1 - R^6 haben, mit der Ausnahme, dass sie nicht Wasserstoff sein können; eine oder mehrere der Gruppen R^1 - R^8 verknüpft werden können, um einen Ring zu bilden. Besonders bevorzugt sind

die 1,3-Diether, wobei R^{VII} und R^{VIII} ausgewählt sind aus C₁-C₄-Alkylresten, R^{III} und R^{IV} einen kondensierten ungesättigten Ring bilden und R^I, R^{II}, R^V und R^{VI} Wasserstoff sind. Die Verwendung von 9,9-Bis(methoxymethyl)fluoren ist besonders bevorzugt. Eine weitere Klasse bevorzugter externer Donorverbindungen ist die der Siliciumverbindungen der Formel R_a¹⁰R_b¹¹Si(OR¹²)_c, wobei a und b ganze Zahlen von 0 bis 2 sind, c eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und die Summe (a + b + c) 4 ist; R¹⁰, R¹¹ und R¹² C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffgruppen, die gegebenenfalls Heteroatome enthalten, sind. Besonders bevorzugt sind die Siliciumverbindungen, wobei a1, b1, c2 ist, mindestens ein Rest aus R¹⁰ und R¹¹ ausgewählt ist aus verzweigten Alkyl-, Alkenyl-, Alkylen-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 3–10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls Heteroatome enthalten, und R¹² eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, insbesondere Methyl, ist. Beispiele derartiger bevorzugter Siliciumverbindungen sind Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methyl-t-butylidimethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, 2-Ethylpiperidinyl-2-t-butylidimethoxysilan und (1,1,1-Trifluor-2-propyl)-2-ethylpiperidinylidimethoxysilan und (1,1,1-Trifluor-2-propyl)-methylidimethoxysilan. Darüber hinaus sind die Siliciumverbindungen, wobei a0, c3, R¹¹ eine verzweigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, die gegebenenfalls Heteroatome enthält, und R¹² Methyl ist, ebenfalls bevorzugt. Beispiele derartiger bevorzugter Siliciumverbindungen sind Cyclohexyltrimethoxysilan, t-Butyltrimethoxysilan und Thexyltrimethoxysilan.

[0012] Die Elektronendonorverbindung (c) wird in einer derartigen Menge verwendet, dass sich ein Molarverhältnis zwischen der Organoaluminiumverbindung und der Elektronendonorverbindung (c) von 0,1 bis 500, vorzugsweise von 1 bis 300 und insbesondere von 3 bis 100 ergibt. Wie vorher angedeutet, erlauben es die Katalysatoren der Erfindung, wenn sie bei der (Co-)Polymerisation von Olefinen und insbesondere von Propylen verwendet werden, eine breite Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, wie durch die P.I.-Werte angedeutet, und zeigen somit eine ausgezeichnete Ausgewogenheit der Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit der Polymere wird stark verbessert. Wie oben erwähnt, können die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung in den Verfahren zur Polymerisation von Olefinen CH₂=CHR, wobei R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, verwendet werden. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Polymerisieren von einem oder mehreren Olefinen CH₂=CHR, wobei R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, das Kontaktieren von einem oder mehreren Olefinen CH₂=CHR in Gegenwart des oben beschriebenen Katalysatorsystems unter Polymerisationsbedingungen umfasst. Die bevorzugten zu (co-)polymerisierenden α -Olefine sind Ethen, Propen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen und 1-Octen. Das oben beschriebene Katalysatorsystem kann insbesondere bei der (Co-)Polymerisation von Propen und Ethylen, um verschiedene Arten von Produkten herzustellen, verwendet werden. Die folgenden Produkte können zum Beispiel hergestellt werden: Ethylenpolymere hoher Dichte (HDPE, mit einer Dichte, die höher ist als 0,940 g/cm³), die Ethylenhomopolymere und Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen mit 3–12 Kohlenstoffatomen umfassen; Polyethylen niedriger Dichte mit linearer Struktur (LLDPE, mit einer Dichte, die niedriger ist als 0,940 g/cm³) und sehr niedriger Dichte und ultraniedriger Dichte (VLDPE und ULDPE, mit einer Dichte, die niedriger ist als 0,920 g/cm³, bis 0,880 g/cm³), die aus Copolymeren von Ethylen mit einem oder mehreren α -Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen bestehen, die einen Molgehalt an sich von dem Ethylen ableitenden Einheiten, der höher ist als 80%, aufweisen; elastomere Copolymere von Ethylen und Propylen und elastomere Terpolymere von Ethylen und Propylen mit kleineren Anteilen eines Diens mit einem Gewichtsgehalt an sich von dem Ethylen ableitenden Einheiten, der zwischen etwa 30 und 70% umfasst, isotaktische Polypropylene und kristalline Copolymere von Propylen und Ethylen und/oder anderen α -Olefinen mit einem Gehalt an sich von Propylen ableitenden Einheiten, der höher ist als 85 Gew.-% (statistische Copolymere); stoßfeste Polymere von Propylen, die durch Sequenzpolymerisation von Propylen und Mischungen von Propylen mit Ethylen erhalten werden und die bis zu 30 Gew.-% Ethylen enthalten; Copolymere von Propylen und 1-Buten mit einer Anzahl an Einheiten, die sich von 1-Buten ableiten, die zwischen 10 und 40 Gew.-% umfasst. Besonders interessant sind die Propylenpolymere, die mit dem Katalysator der Erfindung erhältlich sind, die eine breite Molekulargewichtsverteilung, gekoppelt mit einem hohen Isotaxie-Index und hohen Modul, zeigen. Und zwar handelt es sich um die Polymere, die einen Polydispersitätsindex, der höher ist als 4,8, einen Gehalt an isotaktischen Einheiten, ausgedrückt in Form von Pentaden, der höher ist als 90%, und ein Biege-Modul von mindestens 1000 MPa aufweisen. Der Biegemodul ist vorzugsweise höher als 1100 und der prozentuale Anteil der Propyleneinheiten in Form von Pentaden ist vorzugsweise höher als 95%. Eine beliebige Art von Polymerisationsverfahren kann mit den Katalysatoren der Erfindung, die vielseitig einsetzbar sind, verwendet werden. Die Polymerisation kann zum Beispiel in Aufschlammung unter Verwendung eines inerten Kohlenwasserstoff-Lösemittels als Verdünnungsmittel oder in Masse unter Verwendung des flüssigen Monomers (zum Beispiel Propylen) als ein Reaktionsmedium ausgeführt werden. Darüber hinaus ist es möglich, das Polymerisationsverfahren in der Gasphase auszuführen, wobei in einem oder mehreren Fließbettreaktoren oder Reaktoren mit mechanisch bewegtem Bett gearbeitet wird. Das Katalysatorsystem der vorliegenden Erfindung kann als solches in dem Polymerisationsverfahren verwendet werden, indem es direkt in den Reaktor eingebracht wird. Alternativ kann das Katalysatorsystem vorpolymerisiert werden, bevor es in den ersten Polymerisationsreaktor eingebracht wird. Der Begriff vorpolymerisiert, wie im Fachgebiet verwendet, bedeutet ein

Katalysator, der einem Polymerisationsschritt bei einem geringen Umwandlungsgrad unterzogen worden ist. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Katalysator als vorpolymerisiert angesehen, wenn die Menge des produzierten Polymers etwa 0,1 bis etwa 1000 g pro Gramm feste Katalysatorkomponente beträgt. Die Vorpolymerisation kann mit den α -Olefinen, die aus der gleichen Gruppe von Olefinen ausgewählt sind, die zuvor offenbart wurde, ausgeführt werden. Insbesondere ist es besonders bevorzugt, Ethylen oder Mischungen davon mit einem oder mehreren α -Olefinen in einer Menge bis zu 20 Mol% vorzopolymerisieren. Die Umwandlung der vorpolymerisierten Katalysatorkomponente beträgt vorzugsweise von etwa 0,2 g bis etwa 500 g pro Gramm feste Katalysatorkomponente.

[0013] Der Vorpolymerisationsschritt kann bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 5 bis 50°C, in flüssiger oder Gasphase ausgeführt werden. Der Vorpolymerisationsschritt kann In-Line als Teil eines kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens oder separat in einem Chargenverfahren durchgeführt werden. Die Chargen-Vorpolymerisation des Katalysators der Erfindung mit Ethylen, um eine Menge an Polymer im Bereich von 0,5 bis 20 g pro Gramm Katalysatorkomponente zu produzieren, ist besonders bevorzugt. Die Polymerisation wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C, ausgeführt. Wenn die Polymerisation in der Gasphase ausgeführt wird, beträgt der Betriebsdruck im Allgemeinen zwischen 0,5 und 10 MPa, vorzugsweise zwischen 1 und 5 MPa. Bei der Massopolymerisation beträgt der Betriebsdruck im Allgemeinen zwischen 1 und 6 MPa, vorzugsweise zwischen 1,5 und 4 MPa. Wasserstoff oder andere Verbindungen, die in der Lage sind, als Kettenübertragungsmittel zu fungieren, können verwendet werden, um das Molekulargewicht des Polymers zu steuern.

[0014] Die folgenden Beispiele sind gegeben, um die Erfindung besser zu veranschaulichen, ohne sie zu beschränken.

BEISPIELE

Charakterisierung

Bestimmung von X.I.

[0015] 2,5 g Polymer wurden in 250 ml o-Xylen unter Röhren bei 135°C für 30 Minuten gelöst, dann wurde die Lösung auf 25°C abgekühlt und nach 30 Minuten wurde das unlösliche Polymer abfiltriert. Die resultierende Lösung wurde im Stickstoffstrom eingedampft und der Rückstand getrocknet und gewogen, um den prozentualen Anteil des löslichen Polymers und dann, über die Differenz, X.I. % zu bestimmen.

Bestimmung des Polydispersitätsindex (P.I.)

[0016] Diese Eigenschaft ist mit der Molekulargewichtsverteilung des zu untersuchenden Polymers streng verbunden. Sie ist insbesondere umgekehrt proportional zu der Kriechfestigkeit des Polymers im geschmolzenen Zustand. Die Kriechfestigkeit, die Modulseparation bei geringem Modulwert (500 Pa) genannt wird, wurde bei einer Temperatur von 200°C unter Verwendung eines Parallel-Platten-Rheometers Modell RMS-800, vertrieben von RHEOMETRICS (USA), das bei einer Oszillationsfrequenz arbeitet, die von 0,1 rad/s bis 100 rad/s ansteigt, bestimmt. Aus dem Modulseparationswert kann man P.I. mit Hilfe der Gleichung:

$$P.I. = 54,6 \cdot (\text{Modulseparation})^{-1,76}$$

ableiten, wobei die Modulseparation definiert ist als:

Modulseparation = Frequenz bei $G' = 500 \text{ Pa}$ / Frequenz bei $G'' = 500 \text{ Pa}$,

wobei G' der Speichermodul und G'' der Verlustmodul ist.

Herstellung der Träger

[0017] 15 g Siliciumdioxid (Grace 952) mit einer Oberfläche von 300 m²/g und einer Porosität von 1,55 cm³/g, das bei 150°C für 8 h calciniert wurde, wurden mit 90 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bei Rückfluss für 16 h behandelt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit wasserfreiem n-Heptan bei 60°C gewaschen, bis alle Spuren von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ eliminiert waren, dann wurde das Siliciumdioxid unter Vakuum getrocknet.

[0018] 30 g Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von 340 m²/g und einer Porosität von 1,78 cm³/g (Ketjen, Gü-

tekklasse B), das bei 150°C für 6 h calciniert wurde, wurde ohne weitere Behandlungen verwendet.

Beispiel 1 (Katalysator 1)

[0019] 5,3 g Siliciumdioxid, das wie oben behandelt wurde, wurden in inerter Atmosphäre in 28 ml wasserfreiem n-Heptan suspendiert. Dann wurden 24,4 mmol $MgCl_2 \cdot 2,2Ti(OBu)_4$, hergestellt durch Lösen einer geeigneten Menge an $MgCl_2$ in $Ti(OBu)_4$ bei 140°C für 4 h, zugegeben. Die Mischung wurde für 4 h bei 90°C in einem Rotationsverdampferkolben reagiert und dann wurde das Lösemittel unter Vakuum abgedampft.

[0020] Bei einer Temperatur von 0°C wurden in inerter Atmosphäre 20 g des auf diese Weise erhaltenen Mg-modifizierten Siliciumdioxids langsam unter Rühren zu 260 ml $TiCl_4$, das 3,3 mol Diethyl-2,3-bis(isopropyl)succinat enthielt, zugegeben. Die Mischung wurde auf 120°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 60 min reagieren gelassen. Dann wurde das Rühren eingestellt, das feste Produkt sich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. 260 ml frisches $TiCl_4$ wurden zugegeben. Die Mischung wurde bei 120°C für 30 min reagiert. Dann wurde das Rühren eingestellt, das feste Produkt sich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. 260 ml frisches $TiCl_4$ wurden erneut zugegeben. Die Mischung wurde bei 120°C für 30 min reagiert. Dann wurde das Rühren eingestellt, das feste Produkt sich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. Der Feststoff wurde sechsmal mit wasserfreiem Hexan (6 × 100 ml) bei 60°C gewaschen. Zum Schluss wurde der Feststoff unter Vakuum getrocknet. Die Charakterisierung des Feststoffs ist in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2 (Katalysator 2)

[0021] 5 g Siliciumdioxid, das wie oben behandelt wurde, werden in inerter Atmosphäre in 28 ml wasserfreiem n-Heptan suspendiert. Dann wurden 3,5 mmol $MgCl_2 \cdot 2,2Ti(OBu)_4$, das wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, zugegeben. Die Mischung wurde für 4 h bei 90°C in einem Rotationsverdampferkolben reagiert und dann wurde das Lösemittel unter Vakuum abgedampft. Bei einer Temperatur von 0°C wurden in inerter Atmosphäre 6 g des Mg-modifizierten Siliciumdioxids langsam unter Rühren zu 100 ml $TiCl_4$, das 0,45 mmol Diethyl-2,3-bis(isopropyl)succinat enthielt, zugegeben. Die Mischung wurde auf 120°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 60 min reagieren gelassen. Dann wurde das Rühren eingestellt, das feste Produkt sich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgesaugt.

[0022] 100 ml frisches $TiCl_4$ wurden zugegeben. Die Mischung wurde bei 120°C für 30 min reagiert. Dann wurde das Rühren eingestellt, das feste Produkt sich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. 100 ml frisches $TiCl_4$ wurden erneut zugegeben. Die Mischung wurde bei 120°C für 30 min reagiert. Dann wurde das Rühren eingestellt, das feste Produkt sich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgesaugt.

[0023] Der Feststoff wurde sechsmal mit wasserfreiem Hexan (6 × 100 ml) bei 60°C gewaschen. Zum Schluss wurde der Feststoff unter Vakuum getrocknet. Von dem resultierenden Feststoff wurde eine Probe zur Charakterisierung entnommen, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3 (Katalysator 3)

[0024] 5,3 g Aluminiumoxid wurden in inerter Atmosphäre in 28 ml wasserfreiem n-Heptan suspendiert. Dann wurden 24,4 mmol $MgCl_2 \cdot 2,2Ti(OBu)_4$, das wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, zugegeben. Die Mischung wurde für 4 h bei 90°C in einem Rotationsverdampferkolben reagiert und dann wurde das Lösemittel unter Vakuum abgedampft. 20 g des auf diese Weise erhaltenen Feststoffs wurden mit $TiCl_4$ nach dem Verfahren von Beispiel 1 reagiert, gewaschen und getrocknet.

[0025] Die Charakterisierung des auf diese Weise erhaltenen Feststoffs ist in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4 (Katalysator 4)

[0026] 6,2 g Aluminiumoxid werden in inerter Atmosphäre in 45 ml wasserfreiem Ethanol, das 26 mmol $MgCl_2$ enthielt, suspendiert. Die Mischung wurde für 4 h bei 70°C in einem Rotationsverdampferkolben reagiert und dann wurde das Ethanol abgedampft, bis ein Restethanolgehalt von 4,9 mol EtOH pro Mol $MgCl_2$ erhalten wurde. 6 g des auf diese Weise erhaltenen Feststoffs wurden mit $TiCl_4$ nach dem Verfahren von Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von 1,8 mmol Diethyl-2,3-bis(isopropyl) succinat, reagiert.

[0027] Die Charakterisierung des auf diese Weise erhaltenen Feststoffs ist in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 5 (Katalysator 5)

[0028] 6,2 g Aluminiumoxid werden in inerter Atmosphäre in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, das 25 mmol n-ButylMgCl enthält, suspendiert. Die Mischung wurde für 4 h bei 30°C in einem Rotationsverdampferkolben reagiert und dann wurde das Lösemittel abgedampft.

[0029] Der Feststoff wurde in 12,5 ml frischem Tetrahydrofuran suspendiert und dann wurde eine Lösung von 25 mmol Ethanol (EtOH) in 12,5 ml Tetrahydrofuran langsam tropfenweise bei einer Temperatur von 0°C zugegeben. Die Mischung wurde für 4 h bei Raumtemperatur in einem Rotationsverdampferkolben reagiert und dann wurde das Lösemittel abgedampft.

[0030] 5 g des auf diese Weise erhaltenen Feststoffs wurden mit $TiCl_4$ nach dem Verfahren von Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von 2,4 mmol Diethyl-2,3-bis(isopropyl)succinat, reagiert. Die Charakterisierung des auf diese Weise erhaltenen Feststoffs ist in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 6 (Katalysator 6)

[0031] 12 g Siliciumdioxid, das nicht wie oben beschrieben behandelt wurde, wurden bei Raumtemperatur und in inerter Atmosphäre in 120 ml wasserfreiem Heptan suspendiert. Dann wurde eine Lösung, die 100 mmol $Mg(n\text{-Butyl})_2$ in n-Heptan enthielt, tropfenweise unter Röhren zugegeben. Die Temperatur wurde auf 90°C erhöht und für 1 h gehalten. Die Suspension wurde auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt und gasförmiger HCl in 180 min bei konstantem Röhren und Halten der Temperatur hineingeleitet. Das Molverhältnis zwischen HCl und der Organomagnesiumverbindung betrug 10. Nach 30 min Nachreaktion wurde die Flüssigkeit abfiltriert und der Feststoff mit wasserfreiem Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde in 120 ml wasserfreiem Heptan suspendiert und bei 25°C wurden unter Röhren 296 mmol wasserfreies Ethanol zugegeben. Die Temperatur wurde auf 80°C erhöht und für 90 Minuten unter Röhren gehalten, dann wurde die Suspension auf 25°C abgekühlt und 600 mmol $TiCl_4$ und 16,7 mmol Diethyl-2,3-bis(isopropyl) succinat zugegeben. Die Temperatur wurde auf 100°C erhöht und für 120 Minuten unter Röhren gehalten. Dann wurde das Röhren eingestellt, das feste Produkt sich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. 320 ml wasserfreies Toluol und 26 ml $TiCl_4$ wurden zugegeben. Die Mischung wurde bei 110°C für 120 Minuten reagiert. Dann wurde das Röhren eingestellt, das feste Produkt sich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. Der Feststoff wurde einmal mit wasserfreiem Toluol (1 × 100 ml) bei 110°C, dann sechsmal mit wasserfreiem Hexan (6 × 100 ml) bei 60°C gewaschen. Zum Schluss wurde der Feststoff unter Vakuum getrocknet. Die Charakterisierung des Feststoffs ist in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1 (Katalysator 7)

[0032] Bei einer Temperatur von -20°C und in inerter Atmosphäre wurden 100 mmol $MgCl_2 \cdot 2,2Ti(OBu)_4$, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, zu 350 ml wasserfreiem Toluol, das 16,7 mmol Diethyl-2,3-bis(isopropyl)succinat enthielt, zugegeben. Bei dieser Temperatur wurden 350 ml $TiCl_4$ tropfenweise in 120 Minuten unter Röhren zugegeben. Die Mischung wurde erwärmt und bei einer Temperatur von 100°C für 60 Minuten reagiert und dann bei 100°C filtriert. Der Feststoff wurde einmal mit wasserfreiem Toluol (1 × 100 ml) bei 110°C, dann sechsmal mit wasserfreiem Hexan (6 × 100 ml) bei 60°C gewaschen. Zum Schluss wurde der Feststoff unter Vakuum getrocknet. Die Charakterisierung des Feststoffs ist in Tabelle 1 angegeben.

Propylenpolymerisation: Allgemeines Verfahren

[0033] In einen 4 Liter Autoklaven, der mit einem Stickstoffstrom bei 70°C für eine Stunde gespült wurde, wurden 75 ml wasserfreies Hexan, das 800 mg $AlEt_3$, 79,8 mg Dicyclopentyldimethoxysilan und 10 mg feste Katalysatorkomponente, die in Tabelle 2 angegeben ist, enthielt, in einem Propylenstrom bei 30°C eingebracht. Der Autoklav wurde geschlossen. 1,5 Nl Wasserstoff wurden zugegeben und dann unter Röhren 1,2 kg flüssiges Propylen eingespeist. Die Temperatur wurde auf 70°C in fünf Minuten erhöht und die Polymerisation bei dieser Temperatur für zwei Stunden ausgeführt. Der Autoklav wurde belüftet und das gewonnene Polymer bei 70°C unter Vakuum für drei Stunden getrocknet. Die Merkmale der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

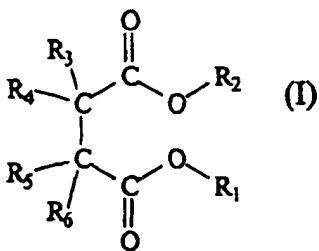
Beispiele	Mg Gew.-%	Ti Gew.-%	Diethyl-2,3-bis(isopropyl)succinat Gew.-%
1	2,8	1,8	2,7
2	1	0,9	1,1
3	4	2,9	4,7
4	7,4	2,7	6,2
5	6,1	2,5	4,9
6	6,3	4,6	6,3
Vergl. 1	15,7	4,9	12

Table 2

Polymerisations-beispiel	Katalysator	X.I.	MFR	P.I.
		Gew.-%	g/10 ³	
1	1	98,6	0,5	5,0
2	2	98,8	1,2	6,8
3	3	98,5	0,3	5,0
4	4	98,3	0,3	5,0
5	5	98,4	0,8	6,0
6	6	98,2	0,8	5,3
Vergl. 1	7	98,6	0,8	4,5

Patentansprüche

1. Feste Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, umfassend:
einen inerten porösen Träger, Mg, Ti, Halogen und einen Elektronendonator, ausgewählt aus Succinaten der Formel (I):



wobei die Reste R¹ und R², die gleich oder verschieden voneinander sind, ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁–C₂₀-Alkyl-, C₃–C₂₀-Cycloalkyl-, C₆–C₂₀-Aryl-, C₇–C₂₀-Alkylaryl- oder C₇–C₂₀-Arylalkylrest sind, der gegebenenfalls Heteroatome enthält, die zu den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente gehören; die Reste R³, R⁴, R⁵ und R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sind, Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁–C₂₀-Alkyl-, C₃–C₂₀-Cycloalkyl-, C₆–C₂₀-Aryl-, C₇–C₂₀-Alkylaryl- oder C₇–C₂₀-Arylalkylrest sind, der gegebenenfalls Heteroatome enthält, die zu den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente gehören; und die Reste R³, R⁴, R⁵ und R⁶, die mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sind, miteinander verknüpft werden können, um einen C₃–C₈-Ring zu bilden.

2. Katalysatorkomponente nach Anspruch 1, die eine Titanverbindung mit mindestens einer Ti-Halogen-Bindung, die Verbindung der Formel (I), wie in Anspruch 1 beschrieben, und ein Mg-Halogenid umfasst,

die auf einen inerten porösen Träger aufgebracht sind.

3. Katalysatorkomponente nach Anspruch 1–2, wobei die Elektronendonorverbindung der Formel (I) aus den Verbindungen ausgewählt ist, wobei R_1 und R_2 C_1 - C_8 -Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und Alkylarylgruppen sind.

4. Katalysatorkomponenten nach Anspruch 3, wobei R_1 und R_2 aus primären Alkylen ausgewählt sind.

5. Katalysatorkomponente nach den Ansprüchen 1–2, wobei die Elektronendonorverbindung der Formel (I) aus den Verbindungen ausgewählt ist, wobei R_3 bis R_5 Wasserstoff sind und R_6 ein verzweigter Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und Alkylarylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

6. Katalysatorkomponente nach Anspruch 5, wobei R_6 eine verzweigte primäre Alkylgruppe oder eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

7. Katalysatorkomponente nach den Ansprüchen 1–2, wobei die Elektronendonorverbindung der Formel (I) aus den Verbindungen ausgewählt ist, wobei mindestens zwei Reste von R_3 bis R_6 verschieden von Wasserstoff und aus C_1 - C_{20} -linearen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen, die gegebenenfalls Heteroatome enthalten, ausgewählt sind.

8. Katalysatorkomponente nach Anspruch 7, wobei die zwei Reste, die verschieden von Wasserstoff sind, an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind.

9. Katalysatorkomponente nach Anspruch 7, wobei die zwei Reste, die verschieden von Wasserstoff sind, an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind.

10. Katalysatorkomponente nach Anspruch 9, wobei das Succinat der Formel (I) aus Diethyl-2,3-diiisopropylsuccinat, Diisobutyl-2,3-diiisopropylsuccinat, Di-n-butyl-2,3-diiisopropylsuccinat, Diethyl-2,3-dicyclohexyl-2-methylsuccinat, Diisobutyl-2,3-dicyclohexyl-2-methylsuccinat, Diisobutyl-2,2-dimethylsuccinat, Diethyl-2,2-dimethylsuccinat, Diethyl-2-ethyl-2-methylsuccinat, Diisobutyl-2-ethyl-2-methylsuccinat, Diethyl-2-(cyclohexylmethyl)-3-ethyl-3-methylsuccinat, Diisobutyl-2-(cyclohexylmethyl)-3-ethyl-3-methylsuccinat ausgewählt ist.

11. Katalysatorkomponente nach einem beliebigen der Ansprüche 1–10, wobei der inerte poröse Träger ein poröses Metalloxid oder ein poröses Polymer ist.

12. Katalysatorkomponente nach Anspruch 11, wobei der inerte poröse Träger ein poröses Metalloxid ist.

13. Katalysatorkomponente nach Anspruch 12, wobei der inerte poröse Träger Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid ist.

14. Katalysatorkomponente nach einem beliebigen der Ansprüche 1–13, wobei der inerte poröse Träger eine Porösität aufweist, die größer ist als $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, gemessen mit dem Hg-Verfahren.

15. Katalysatorkomponente nach einem beliebigen der Ansprüche 1–14, wobei die Oberfläche des inerten porösen Trägers größer als $30 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) ist.

16. Verfahren zum Herstellen der Katalysatorkomponente nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 15, das die Schritte umfasst:

(i) Imprägnieren des inerten porösen Trägers durch Suspendieren davon in einer Lösung von Magnesiumchlorid in einem organischen Lösemittel, wie Alkohol oder Ether, oder in einer Kohlenwasserstofflösung (Hexan, Heptan) eines Komplexes $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{Ti}(\text{OR}^7)_4$, wobei n eine Zahl von 1 bis 3 und R^7 ein C_2 - C_8 -Alkyl-, C_3 - C_8 -Cycloalkyl- oder C_6 - C_8 -Arylrest ist, und dann Abdampfen des Lösemittels;

(ii) Reagieren des auf diese Weise erhaltenen Trägers mit einem Überschuss an TiCl_4 , das ein Succinat der Formel (I) in Lösung enthält, bei Temperaturen von 60°C bis 135°C ;

(iii) Trennen des Feststoffs heiß von dem Überschuss an TiCl_4 und dann gründliches Waschen mit Hexan oder Heptan, bis keine Chlorionen in der Waschflüssigkeit vorliegen; und

(iv) gegebenenfalls Wiederholen der Behandlungen (ii) und (iii).

17. Katalysator für die Polymerisation von Olefinen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R Wasserstoff oder ein Kohlenwas-

serstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, umfassend das Produkt der Reaktion zwischen:

- (a) einer festen Katalysatorkomponente, umfassend einen inerten porösen Träger, Mg, Ti und Halogen und einen Elektronendonator, ausgewählt aus Succinaten der Formel (I), wie in einem beliebigen der Ansprüche 1–13 beschrieben;
- (b) einer Alkylaluminiumverbindung und gegebenenfalls
- (c) einer oder mehreren Elektronendonatorverbindungen (externer Donor).

18. Verfahren zum Polymerisieren von einem oder mehreren Olefinen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, das Kontaktieren von einem oder mehreren Olefinen $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in Gegenwart des Katalysatorsystems nach Anspruch 17 unter Polymerisationsbedingungen umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen