



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 27 293 T2** 2007.07.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 339 761 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 27 293.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/KR01/01903**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 983 846.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/038624**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.11.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **16.05.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.09.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **14.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.07.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 4/646** (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2000066412 09.11.2000 KR

(73) Patentinhaber:
**Samsung General Chemicals Co. Ltd., Seosan,
Chungcheongnam, KR**

(74) Vertreter:
**Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
**YANG, Chun-Byung, Yuseong-ku, Daejon 305-390,
KR; KIM, Won-Young, Yuseong-ku, Daejon
305-390, KR; LEE, Weon, Yuseonng-ku, Daejon
305-390, KR**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOMO- UND COPOLYMEREN VON ETHYLEN**

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

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

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung gibt ein Verfahren zum Erzeugen von Homo- und Copolymeren von Ethylen und insbesondere ein Verfahren zum Erzeugen von Homo- und Copolymeren von Ethylen durch Verwenden eines Katalysators hoher Aktivität zum Erzeugen der Polymere hoher Rohdichte und schmaler Molekulargewichtverteilung an die Hand.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Katalysatoren, die Magnesium für die Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen enthalten, weisen bekanntermaßen sehr hohe katalytische Aktivitäten auf und ergeben Polymere hoher Rohdichte, die für die Flüssigphasen- oder Gasphasen-Polymerisation geeignet sind. Unter Flüssigphasen-Polymerisation von Ethylen versteht sich ein Polymerisationsprozess, der in einem Medium wie Bulk-Ethylen, Isopentan oder Hexan ausgeführt wird, und bezüglich der wichtigen Eigenschaften von in diesem Prozess eingesetzten Katalysatoren sind diese wie folgt: hohe katalytische Aktivität, Rohdichte der sich ergebenden Polymere, etc. Unter diesen gilt die katalytische Aktivität als die wichtigste Eigenschaft eines Katalysators.

[0003] Es wurde über viele der Titanbasis-Katalysatoren, die Magnesium für die Olefinpolymerisation enthalten, und die Herstellungsverfahren dafür berichtet. Insbesondere sind viele Prozesse bekannt, die Magnesiumlösungen zum Erhalten von Katalysatoren verwenden, die Olefinpolymere hoher Rohdichte erzeugen können. Es gibt ein Mittel zum Erhalten einer Magnesiumlösung durch zur Reaktion bringen von Magnesiumverbindungen mit Elektronenspendern wie Alkohol, Amin, zyklischer Ether oder organische Carbonsäure bei Vorhandensein eines Kohlenwasserstofflösungsmittels. Bezüglich der Fälle der Verwendung von Alkohol werden diese in den US Patenten Nr. 4,330,649 und 5,106,807 offenbart. Weiterhin sind die Verfahren zur Erzeugung von magnesiumhaltigen Katalysatoren durch zur Reaktion bringen der Flüssigphasen-Magnesiumlösung mit einer halogenierten Verbindung wie Titan-tetrachlorid gut bekannt. Zudem gab es mehrere Versuche, die Polymerisationsaktivität bzw. die Molekulargewichtverteilung durch Zugabe von Esterverbindungen zu steuern. Solche Katalysatoren liefern den sich ergebenden Polymeren eine hohe Rohdichte, doch ist bezüglich ihrer katalytischen Aktivitäten bzw. der Molekulargewichtverteilung von Polymeren noch viel zu verbessern. Ferner wurde Tetrahydrofuran, ein zyklischer Ester, in den US Patenten Nr. 4,477,639 und 4,518,706 als Lösungsmittel für eine Magnesiumverbindung verwendet.

[0004] Mittlerweile haben die US Patente Nr. 4,847,227, 4,816,433, 4,829,037, 4,970,186 und 5,130,284 über die Verwendung solcher Elektronenspender als Dialkylphthalat, Phthaloylchlorid etc. als Reaktion mit der Titanchloridverbindung für die Erzeugung von Olefinpolymerisationskatalysatoren ausgezeichneter Polymerisationsaktivität berichtet, die die Rohdichte der sich ergebenden Polymere verbessern können.

[0005] US Patent Nr. 5,459,116 berichtet über ein Verfahren zur Erzeugung eines Titanfeststoffkatalysators durch Kontaktreagieren einer Magnesiumverbindung, die einen Ester mit mindestens einer Hydroxylgruppe als Elektronenspender aufweist, mit einer Titanverbindung. Durch dieses Verfahren ist es möglich, einen Katalysator hoher Polymerisationsaktivität zu erhalten, der den sich ergebenden Polymeren hohe Rohdichte verleiht, doch besteht noch Verbesserungsspielraum.

[0006] Bezüglich der Polymerisation von α -Olefin, bezüglich der Polymerisation von Propylen ist die Kunst des Verwendens externer Elektronenspender für das Verstärken der Stereoregularität in dem Gebiet allgemein bekannt und wird in der Industrie verbreitet eingesetzt. In diesen Fällen nimmt die Stereoregularität von Polymeren zu, doch wird die Molekulargewichtverteilung relativ gesehen breiter. Das koreanische Patent Nr. 93-665 offenbart ein Verfahren zum Ausweiten der Molekulargewichtverteilung durch Verwenden organischen Silans als externer Elektronenspender während der Polymerisation von Propylen sowie dessen Vorteile.

Kurzdarlegung der Erfindung

[0007] Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Erzeugen von Homo- und Copolymeren von Ethylen mittels Katalysatoren ausgezeichneter katalytischer Aktivität an die Hand zu geben, wobei die Polymere eine hohe Rohdichte und eine schmale Partikelverteilung aufweisen. Insbesondere gibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Erzeugen von Homo- und Copolymeren von Ethylen an die Hand, die eine schmale Molekulargewichtverteilung von Polymeren haben, was das Steuern der Partikelmorphologie von Polymeren und das Verwenden von Katalysatoren hoher Polymerisationsaktivität mit sich bringt.

[0008] Noch weitere Aufgaben und der Nutzen der vorliegenden Erfindung werden bei Heranziehen der folgenden Beschreibungen und der zugehörigen Ansprüche offensichtlich.

Eingehende Beschreibung der bevorzugten Ausführungen

[0009] Das Verfahren zum Erzeugen von Homo- und Copolymeren von Ethylen gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst das Ausführen von Homo- oder Copolymerisation von Ethylen bei Vorhandensein des folgenden: (a) eines Feststoffkomplextitankatalysators, der hergestellt wird mittel eines einfachen, aber wirksamen Herstellungsprozesses durch Verwenden von Magnesium, Titan, Halogen und Elektronenspendern, welcher umfasst: (i) Herstellen einer Magnesiumlösung durch zur Kontaktreaktion bringen einer halogenierten Magnesiumverbindung mit Alkohol; (ii) zur Reaktion bringen der Lösung mit einer Esterverbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einer Siliciumverbindung mit mindestens einer Alkoxygruppe; und (iii) Hinzugeben eines Gemisches aus einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung; (b) metallorganischer Verbindungen der Gruppe II oder III der Periodentafel; und (c) einer Alkoxysilanverbindung und einer Halogenalkanverbindung.

[0010] Zum Erzeugen der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren sind die darin verwendeten Arten von halogenierten Magnesiumverbindungen wie folgt: dihalogeniertes Magnesium wie Magnesiumchlorid, Magnesiumiodid, Magnesiumfluorid und Magnesiumbromid; Alkylmagnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumhalogenid, Ethylmagnesiumhalogenid, Propylmagnesiumhalogenid, Butylmagnesiumhalogenid, Isobutylmagnesiumhalogenid, Hexylmagnesiumhalogenid und Amylmagnesiumhalogenid; Alkoxymagnesiumhalogenide wie Methoxymagnesiumhalogenid, Ethoxymagnesiumhalogenid, Isopropoxymagnesiumhalogenid; Butoxymagnesiumhalogenid; Octoxymagnesiumhalogenid; und Aryloxymagnesiumhalogenide wie Phenoxymagnesiumhalogenid und Methyl-Phenoxymagnesiumhalogenid. Von den obigen Magnesiumverbindungen können zwei oder mehr Verbindungen in einem Gemisch verwendet werden. Ferner können die obigen Magnesiumverbindungen in Form einer komplexen Verbindung mit anderen Metallen effektiv verwendet werden.

[0011] Von den oben aufgeführten Verbindungen können einige durch eine einfache Formel wiedergegeben werden, doch die anderen können abhängig von den Erzeugungsverfahren der Magnesiumverbindungen nicht so wiedergegeben werden. In den letzteren Fällen können die folgenden Verbindungen in der vorliegenden Erfindung verwendet werden: Verbindungen, die erhalten werden durch Reagieren von Magnesiumverbindungen mit Polysiloxan-Verbindungen, Silanverbindungen, die Halogen, Ester oder Alkohol enthalten; und Verbindungen, die erhalten werden durch Reagieren von Magnesiummetallen mit Alkohol, Phenol oder Ether bei Vorhandensein von Halosilan, Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid. Die bevorzugten Magnesiumverbindungen sind aber Magnesiumhalogenide, insbesondere Magnesiumchlorid oder Alkylmagnesiumchlorid, bevorzugt solche mit jeweils einer Alkylgruppe von 1–10 Kohlenstoffen; Alkoxymagnesiumchloride, bevorzugt solche mit jeweils 1–10 Kohlenstoffe; und Aryloxymagnesiumchloride, bevorzugt solche mit jeweils 6–20 Kohlenstoffen. Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Magnesiumlösung kann als Lösung durch Verwenden der oben erwähnten Magnesiumverbindungen bei Vorhandensein eines Kohlenwasserstofflösungsmittels oder bei Fehlen desselben in einem Alkohollösungsmittel erzeugt werden.

[0012] Bezüglich der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Arten von Kohlenwasserstofflösungsmitteln umfassen diese aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan und Kerosin; alzyklische Kohlenwasserstoffe wie Cyclobenzen, Methylcyclobenzen, Cyclohexan und Methylcyclohexan; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzen, Toluen, Xylen, Ethylbenzen, Cumen und Cymen; und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlorpropan, Dichlorethylen, Trichlorethylen, Kohlenstofftetrachlorid und Chlorbenzen.

[0013] Wenn eine halogenierte Magnesiumverbindung in eine Magnesiumlösung umgewandelt wird, wird Alkohol bei Vorhandensein der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe oder bei deren Fehlen verwendet. Die Arten von Alkohol umfassen solche, welche 1–20 Kohlenstoffatome enthalten, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Octadecylalkohohl, Benzylalkohol, Phenylethylalkohol, Isopropylbenzylalkohol und Cumylalkohol, wenngleich Alkohol, der 1–12 Kohlenstoffatome enthält, bevorzugt ist. Die mittlere Größe eines Zielkatalysators und dessen Partikelverteilung können entsprechend den Arten von Alkohol, den Gesamtanteilen, den Arten von Magnesiumverbindungen und dem Verhältnis von Magnesium zu Alkohol, etc. variieren. Dennoch beträgt die Alkoholgesamtmenge, die zum Erhalten der Magnesiumlösung erforderlich ist, mindestens 0,5 Mol pro Mol der Magnesiumverbindungen, bevorzugt etwa 1,0–20 Mol oder bevorzugter etwa 2,0–10 Mol.

[0014] Während der Erzeugung der Magnesiumlösung wird die Reaktion einer halogenierten Magnesiumverbindung mit Alkohol bevorzugt bei Vorhandensein eines Kohlenwasserstoffmediums ausgeführt. Die Reaktionstemperatur, die zwar abhängig von den Arten und der Menge von Alkohol variabel sein kann, beträgt mindestens etwa -25°C , bevorzugt -10 – 200°C oder bevorzugter etwa 0 – 150°C . Es ist bevorzugt, die Reaktion etwa 15 Minuten – 5 Stunden, bevorzugt etwa 30 Minuten – 4 Stunden, auszuführen.

[0015] Von den Elektronenspendern, die bei der Erzeugung der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren verwendet werden, umfassen die Esterverbindungen, die jeweils mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, ungesättigte aliphatische Säureester mit jeweils mindestens einer Hydroxylgruppe, beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxabutylacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, aliphatische Monoester oder Polyester, mit jeweils mindestens einer Hydroxylgruppe, beispielsweise 2-Hydroxyethylacetat, Methyl-3-hydroxybutylat, Ethyl-3-hydroxybutylat, Methyl-2-hydroxyisobutylat, Ethyl-2-hydroxyisobutylat, Methyl-3-hydroxy-2-methylpropionat, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionat, Ethyl-6-hydroxyhexanoat, 6-Butyl-2-hydroxyisobutylat, Diethyl-3-hydroxyglutarat, Ethyllactat, Isopropyllactat, Butylisobutylactat, Isobutylactat, Ethylmandelat, Dimethylethyltartrat, Ethyltartrat, Dibutyltartrat, Diethylcitrat, Triethylcitrat, Ethyl-2-hydroxy-caproat, Diethyl-bis-(hydroxymethyl)malonat; aromatische Ester mit jeweils mindestens einer Hydroxylgruppe, beispielsweise 2-Hydroxyethylbenzoat, 2-Hydroxyethylsalicylat, Methyl-4-(hydroxymethyl)benzoat, Methyl-4-hydroxybenzoat, Ethyl-3-hydroxybenzoat, 4-Methylsalicylat, Ethylsalicylat, Phenylsalicylat, Propyl-4-hydroxybenzoat, Phenyl-3-hydroxynaphthanoat, Monoethylenglycolmonobenzoat, Diethylenglycolmonobenzoat, Triethylenglycolmonobenzoat; alicyclische Ester mit jeweils mindestens einer Hydroxylgruppe, beispielsweise Hydroxybutyllacton und andere. Die Menge der Esterverbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe sollte $0,001$ – 5 Mol pro Mol Magnesium oder bevorzugt $0,01$ – 2 Mol pro Mol Magnesium betragen.

[0016] Für die Siliciumverbindung mit mindestens einer Alkoxygruppe, die als anderer Elektronenspender verwendet werden kann, während die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren hergestellt werden, ist eine Verbindung bevorzugt, die durch eine allgemeine Formel $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ wiedergegeben wird (hierbei ist R für ein Kohlenwasserstoff mit 1–12 Kohlenstoffen, während n eine natürliche Zahl von 0–3 ist). Insbesondere können die folgenden Verbindungen verwendet werden: Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methylphenylmethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Butyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Ethyltriisopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Ethylsilicat, Butylsilicat, Methyltriaryloxysilan, etc. Die Menge der Verbindung beträgt bevorzugt $0,05$ – 3 Mol pro Mol Magnesium oder bevorzugter $0,1$ – 2 Mol. Bezüglich der Temperatur für die Kontaktreaktion der Magnesiumlösung, einer Esterverbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einer Alkoxysiliciumverbindung ist die Temperatur von 0 – 100°C geeignet oder bevorzugter 10 – 70°C .

[0017] Für die Rekristallisierung von Katalysatorpartikeln wird dann die mit dem Elektronenspender reagierte Magnesiumverbindungslösung mit einem Gemisch aus einer Flüssigtitanverbindung, wiedergegeben durch eine allgemeine Formel $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_{4-a}$ (R ist hier eine Kohlenwasserstoffgruppe, X ein Halogenatom, „a“ eine natürliche Zahl von 0 bis 4), und einer Verbindung, wiedergegeben durch eine allgemeine Formel $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ (R ist hier Wasserstoff, eine Alkylgruppe, ein Alkoxy, Haloalkyl oder Arylgruppe mit 1–10 Kohlenstoffen oder Halosilyl oder eine Hylosilylalkylgruppe mit 1–8 Kohlenstoffen und „n“ ist eine natürliche Zahl von 0 bis 3) zur Reaktion gebracht.

[0018] Die Arten von Titanverbindungen, die die allgemeine Formel $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_{4-a}$ erfüllen, umfassen 4-halogeniertes Titan wie TiCl_4 , TiBr_4 und TiI_4 ; 3-halogeniertes Alkoxytitan, beispielsweise $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ und $\text{Ti}(\text{O}(\text{i-C}_4\text{H}_9))\text{Br}_3$; 2-halogenierte Alkoxytitanverbindungen, beispielsweise $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O}(\text{i-C}_4\text{H}_9))_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$; und Tetraalkoxytitan, beispielsweise $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. In der vorliegenden Erfindung kann auch ein Gemisch der obigen Titanverbindungen verwendet werden. Die bevorzugten Titanverbindungen sind aber solche, die jeweils Halogen oder bevorzugter Titan-tetrachlorid enthalten.

[0019] Die Arten von Siliciumverbindungen, die die obige Formel $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ (R ist hier Wasserstoff, eine Alkylgruppe, ein Alkoxy, Haloalkyl oder Arylgruppe mit 1–10 Kohlenstoffen oder Halosilyl oder eine Hylosilylalkylgruppe mit 1–8 Kohlenstoffen und „n“ ist eine natürliche Zahl von 0 bis 3) erfüllen, umfassen Siliciumtetrachlorid, Trichlorsilane, beispielsweise Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Dichlorsilane, beispielsweise Dimethyldichlorsilan, Diethyldichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Methylphenyldichlorsilan, Monochlorsilane, beispielsweise Trimethylchlorsilan, und ein Gemisch dieser Siliciumverbindungen kann auch in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, oder bevorzugter kann Siliciumtetrachlorid verwendet werden.

[0020] Die Gemischmenge einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung, die während der Rekrystallisierung einer Magnesiumverbindungslösung verwendet werden, liegt zweckmäßigerweise bei 0,1–200 Mol pro Mol der Magnesiumverbindungen, bevorzugt bei 0,1–100 Mol oder bevorzugter bei 0,2–80 Mol. Das Molverhältnis der Siliciumverbindung zur Titanverbindung in dem Gemisch liegt zweckmäßigerweise bei 0,05–0,95 oder bevorzugter bei 0,1–0,8. Wenn die Magnesiumverbindungslösung mit dem Gemisch aus einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung zur Reaktion gebracht wird, variieren die Morphologie und die Größen der resultierenden rekrystallisierten Feststoffbestandteile abhängig von den Reaktionsbedingungen sehr stark. Somit sollte die Reaktion der Magnesiumverbindungslösung mit dem Gemisch aus einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung bevorzugt bei einer ausreichend niedrigen Temperatur ausgeführt werden, um die Bildung von Feststoffbestandteilen zu ergeben. Bevorzugter sollte die Reaktion durch Kontaktreaktion bei -70 – 70°C oder bevorzugter bei -50 – 50°C ausgeführt werden. Nach der Kontaktreaktion wird die Reaktionstemperatur allmählich für eine ausreichende Reaktion für die Dauer von 0,5–5 Stunden bei 50 – 150°C angehoben.

[0021] Die Partikel der während des obigen Prozesses erhaltenen Feststoffkatalysatoren können mit den Titanverbindungen weiter reagiert werden. Diese Titanverbindungen sind Titanhalogenide oder halogenierte Alkoxytitanate mit jeweils einer Alkoxyfunktionsgruppe von 1–20 Kohlenstoffen. Gelegentlich kann ein Gemisch dieser Verbindungen verwendet werden. Von diesen Verbindungen kann aber ein Titanhalogenid oder eine halogenierte Alkoxytitanverbindung mit einer Alkoxyfunktionsgruppe von 1–8 Kohlenstoffen zweckmäßigerweise verwendet werden, oder es kann bevorzugter ein Titantetrahalogenid verwendet werden.

[0022] Der nach dem erfindungsgemäßen Prozess erzeugte Katalysator kann für die Homo- oder Copolymerisation von Ethylen genutzt werden. Insbesondere wird der Katalysator bei der Homopolymerisation von Ethylen und auch bei der Copolymerisation von Ethylen und α -Olefin, beispielsweise Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten oder 1-Hexen mit drei oder mehr Kohlenstoffen, verwendet.

[0023] Die erfindungsgemäße Polymerisationsreaktion umfasst das Erzeugen von Homo- und Copolymeren von Ethylen bei Vorhandensein des folgenden: (a) ein vorstehend erwähnter Feststoffkomplextitankatalysator, der Magnesium, Titan, Halogen und einen Elektronenspender umfasst; (b) metallorganische Verbindungen der Gruppe II oder III der Periodentafel; und (c) eine Alkoxysilanverbindung und eine Halogenalkanverbindung als Zusätze.

[0024] Die Feststofftitankatalysator Komponente kann als Komponente in der Polymerisationsreaktion nach der Präpolymerisation mit Ethylen oder α -Olefin verwendet werden. Die Präpolymerisation kann bei Vorhandensein eines Kohlenwasserstofflösungsmittels wie Hexan bei einer ausreichend niedrigen Temperatur, bei Vorhandensein des obigen Katalysatorbestandteils und einer solchen organischer Aluminiumverbindung wie Triethylaluminium ausgeführt werden. Die Präpolymerisation ist durch Wahren der Morphologie der Katalysatoren durch Umgeben der Katalysatorpartikel mit Polymeren beim Erzeugen von hochwertiger Postpolymerisationsmorphologie der Polymere hilfreich. Das Gewichtsverhältnis von Polymeren zu Katalysatoren liegt nach der Präpolymerisation für gewöhnlich bei 0,1:1–20:1.

[0025] Die metallorganische Verbindung in der vorliegenden Erfindung kann durch eine allgemeine Formel von MR_n wiedergegeben werden, wobei M für einen Metallbestandteil der Gruppe II oder IIIA der Periodentafel steht, beispielsweise Magnesium, Calcium, Zink, Bor, Aluminium und Gallium, R für eine Alkylgruppe mit 1–20 Kohlenstoffen, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder Decylgruppe, und für die Atomvalenz des Metallbestandteils. Bezüglich bevorzugter metallorganischer Verbindungen kann ein Trialkylaluminium mit einer Alkylgruppe von 1–6 Kohlenstoffen, beispielsweise Triethylaluminium und Triisobutylaluminium, oder das Gemisch derselben verwendet werden. Gelegentlich kann auch eine organische Aluminiumverbindung mit einer oder mehreren Halogen- oder Hydridgruppen, beispielsweise Ethylaluminiumdichlorid, Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid oder Diisobutylaluminiumhydrid, verwendet werden.

[0026] Zum Erzeugen von Ethylenpolymeren schmaler Molekulargewichtverteilung mit sehr hoher katalytischer Aktivität sollten die Zusätze als tertiärer Bestandteil eine organische Siliciumverbindung mit Alkoxygruppen oder Alkoxysilan- und Halogenalkanverbindungen sein.

[0027] Die Alkoxysilanverbindung kann durch eine allgemeine Formel $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ wiedergegeben werden (hierbei ist R ein Kohlenwasserstoff mit 1–20 Kohlenstoffen, während „n“ eine ganze Zahl von 0–3 ist). Insbesondere umfassen die Arten von Alkoxysilanverbindungen aromatische Silane wie Diphenyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenylethyldimethoxysilan und Phenylmethyldimethoxysilan; aliphatische Silane wie Isobutyltrimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Di-t-butylmethoxysilan, t-Bu-

tyltrimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Dicyclopentylmethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, 2-Novonan-triethoxysilan, 2-Novonan-methyldimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan; und das Gemisch derselben. insbesondere erwiesen von den oben erwähnten Silanverbindungen ein verzweigtes Alkyldialkoxysilan wie Diisobutyldimethoxysilan und ein Cycloalkyldialkoxysilan wie Dicyclopentylmethoxysilan als wirksam.

[0028] Eine Halogenalkanverbindung ist eine Verbindung mit 1–20 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Halogen oder es kann ein Gemisch derselben verwendet werden. Die Beispiele umfassen Monochlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Monochlorethan, 1,2-Dichlorethan, Monochlorpropan, Monochlorbutan, Monochlor-Sekundärbutan, Monochlor-Tertiärbutan, Monochlorcyclohexan, Chlorbenzen, Monobrommethan, Monobrompropan, Monobrombutan und Monoiodmethan.

[0029] Bezüglich der Polymerisationsreaktion ist es möglich, entweder die Gasphasen- oder die Bulk-Polymerisation bei Fehlen eines organischen Lösungsmittels oder die Flüssigphasen-Polymerisation bei Vorhandensein eines organischen Lösungsmittels auszuführen. Diese Polymerisationsverfahren werden aber bei Fehlen von Sauerstoff, Wasser oder anderen Verbindungen ausgeführt, die als katalytisches Gift wirken können.

[0030] Die Konzentration des Feststoffkomplextitankatalysators (a) bezüglich des Polymerisationsreaktionssystems beträgt im Fall der Flüssigphasenschlickerpolymerisation in etwa 0,001–5 mmol bezüglich der Titanatome in dem Katalysator pro ein Liter Lösungsmittel oder bevorzugter etwa 0,001–0,5 mmol. Bezüglich des Lösungsmittels können die folgenden Verbindungen oder das Gemisch derselben verwendet werden: Alkane wie Pentan, Hexan, Heptan, n-Octan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Alkylaromate wie Toluol, Xylen, Ethylbenzen, Isopropylbenzen, Ethyltoluol, n-Propylbenzen, Diethylbenzen, halogenierte Aromate wie Chlorbenzen, Chlornaphthalen, Ortho-dichlorbenzen und das Gemisch derselben.

[0031] Im Fall der Gasphasenpolymerisation sollte die Menge des Feststoffkomplextitankatalysators (a) etwa 0,001–5 mmol bezüglich der Titanatome im Katalysator pro ein Liter des Polymerisationsreaktors betragen, bevorzugt etwa 0,001–1,0 mmol oder bevorzugter etwa 0,01–0,5 mmol.

[0032] Die bevorzugte Konzentration der metallorganischen Verbindung (b) beträgt berechnet nach metallorganischem Atom etwa 1–2.000 Mol pro Mol Titanatomen im Katalysator (a) oder bevorzugter etwa 5–500 Mol.

[0033] Um eine hohe Reaktionsrate der Polymerisation sicherzustellen, wird die Polymerisation dieser Anmeldung unabhängig vom Polymerisationsprozess bei einer ausreichend hohen Temperatur ausgeführt. Allgemein ist die Temperatur von etwa 20–200°C oder bevorzugter etwa 20–95°C geeignet. Der geeignete Druck der Monomere zum Zeitpunkt der Polymerisation ist der Atmosphärendruck bis 100 atm oder bevorzugter 2–50 atm.

[0034] Die Molekulargewichte der Polymere in der vorliegenden Erfindung werden im Schmelzindex (ASTM D 1238) gezeigt, der auf dem Gebiet allgemein bekannt ist. Der Wert des Schmelzindexes wird allgemein größer, wenn das Molekulargewicht abnimmt. Zudem wurden die Molekulargewichtverteilungen von Polymeren mit Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen, deren Verfahren auf dem Gebiet allgemein bekannt ist.

[0035] Die durch die erfindungsgemäßen Verfahren der Polymerisation erhaltenen Erzeugnisse sind Feststoff-Ethylenhomopolymere oder die Copolymere von Ethylen und α -Olefin, die ausgezeichnete Rohdichte und Fluidität aufweisen. Da die Polymerausbeute ausreichend hoch ist, besteht keine Notwendigkeit zur Beseitigung von Katalysatorresten.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

[0036] Die vorliegende Erfindung wird mittels der nachstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele weiter beschrieben, sollte aber nicht auf diese Beispiele beschränkt werden.

Beispiel 1

Erzeugung des Katalysators

[0037] Mittels der folgenden drei Schritte wurde ein Feststoffkomplextitankatalysator erzeugt:

(i) Schritt: Erzeugung einer MagnesiumverbindungsLösung

[0038] In einen 1,0 l Reaktion, der mit mechanischem Rührwerk ausgestattet und mit Stickstoffatmosphäre ersetzt war, wurden 9,5 g $MgCl_2$ und 400 ml Decan gegeben.

[0039] Nach Rühren bei 500 U/min wurden 77 ml von 2-Ethylhexanol zugegeben. Die Temperatur wurde auf 110°C angehoben und dann ließ man die Reaktion drei Stunden lang ablaufen. Die homogene Lösung, die nach der Reaktion erhalten wurde, wurde auf Raumtemperatur gekühlt (25°C).

ii) Schritt: Kontaktreaktion der Magnesiumlösung mit Ester, der eine Hydroxylgruppe enthielt, und einer Alkoxysilanverbindung

[0040] Zur Magnesiumverbindung, die auf 25°C abgekühlt worden war, wurden 1,2 ml von 2-Hydroxyethylmethacrylat und 14,0 ml Siliciumtetraethoxid zugegeben, und dann ließ man die Reaktion eine Stunde lang ablaufen.

(ii) Schritt: Behandeln mit einem Gemisch aus Titanverbindung und Siliciumverbindung

[0041] Nach dem Anpassen der Temperatur der Lösung auf Raumtemperatur (25°C) wurde ein Lösungsgemisch aus 50 ml Titantetrachlorid und 50 ml Siliciumtetrachlorid eine Stunde lang dazu getropft. Nach Beenden des Tropfprozesses wurde die Temperatur des Reaktors auf 80°C angehoben und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Rühren, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Überstand der Lösung entfernt und in die verbleibende Festschicht wurden kontinuierlich 200 ml Decan und 200 ml Titantetrachlorid geträufelt. Dort wurde die Temperatur auf 100°C angehoben und bei diesem Wert zwei Stunden lang gehalten. Nach der Reaktion, nach dem Kühlen auf Raumtemperatur wurde sie mit 400 ml Hexan bis zum Entfernen freien nicht reagierten $TiCl_4$ gewaschen. Der Titangehalt des so erzeugten Feststoffkatalysators betrug 5,2 Gewichtsprozent.

Polymerisation

[0042] Ein 2 l Hochdruckreaktor wurde in einem Ofen getrocknet und noch heiß zusammengebaut. Um das Innere des Reaktors in eine Stickstoffatmosphäre zu verwandeln, wurden abwechselnd dreimal Stickstoff und Unterdruck im Reaktor manipuliert. Dann wurden 1.000 ml n-Hexan eingeträufelt, woraufhin 1 mmol Triethylaluminium, 0,1 mmol Cyclohexylmethyldimethoxysilan, 0,05 mmol Chloroform ($CHCl_3$) und der obige Feststoffkatalysator mit 0,03 mmol bezüglich der Titanatome dahin gegeben wurden. Dann wurden 500 ml Wasserstoff zugegeben. Die Temperatur des Reaktors wurde auf 80°C angehoben, während bei 700 U/min mit einem Rührwerk gerührt wurde. Der Druck von Ethylen wurde auf 80 psi eingestellt, und man ließ die Polymerisation eine Stunden lang weiter laufen. Nach der Polymerisation wurde die Temperatur des Reaktors auf Raumtemperatur gesenkt und es wurde eine übermäßige Menge an Ethanollösung zu den polymerisierten Substanzen zugegeben. Das so erzeugte Polymer wurde durch Trennung erzeugt und wurde in einem Vakuumofen bei 50°C mindestens sechs Stunden lang getrocknet, wodurch Polyethylen in Form weißen Pulvers erhalten wurde.

[0043] Die Polymerisationsaktivität (kg Polyethylen dividiert durch Gramm Katalysator) wurde als das Gewichtsverhältnis (kg) der Polymere berechnet, die pro Menge der verwendeten Katalysatoren (Gramm Katalysator) erzeugt wurden. Die Ergebnisse der Polymerisation werden in Tabelle 1 zusammen mit der Rohdichte (g/mol) der Polymere, dem Schmelzindex (g/10 Minuten) um der Molekulargewichtverteilung (Mw/Mn) gezeigt.

Beispiele 2–10

[0044] Mit Abänderungen der Alkoxysilane und Halogenalkane wurde die Polymerisation jeweils in gleicher Weise wie in Beispiel 1 mit dem in Beispiel 1 erzeugter Katalysator ausgeführt, und die Ergebnisse hiervon werden in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

[0045] Mit dem in Beispiel 1 erzeugten Katalysator wurde die Polymerisation in gleicher Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt, aber ohne Verwenden von Alkoxysilanen und Halogenalkanen während des Polymerisationsprozesses von Beispiel 1, und die Ergebnisse hiervon werden in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

[0046] Mit dem in Beispiel 1 erzeugten Katalysator wurde die Polymerisation in gleicher Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt, unter Verwenden von Alkoxysilanen, aber ohne Verwenden von Halogenalkanen während des Polymerisationsprozesses von Beispiel 1, und die Ergebnisse hiervon werden in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 3

[0047] Mit dem in Beispiel 1 erzeugten Katalysator wurde die Polymerisation in gleicher Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt, unter Verwenden von Halogenalkanen, aber ohne Verwenden von Alkoxysilanen während des Polymerisationsprozesses von Beispiel 1, und die Ergebnisse hiervon werden in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Beispiel	Alkoxysilanverbindung		Halogenalkane		Aktivität (kg PE/g Katalysator)	Rohdichte (g/ml)	Molekulargewicht- verteilung (Mw/Mn)
	Verbindung	Menge (mmol)	Verbindung	Menge (mmol)			
1	A	0,1	CH-1	0,05	8,3	0,36	3,8
2	B	0,1	CH-1	0,05	8,7	0,37	3,9
3	C	0,1	CH-1	0,05	8,5	0,37	4,2
4	B	0,1	CH-2	0,3	8,4	0,36	4,0
5	B	0,1	CH-3	0,1	8,6	0,36	3,7
6	B	0,1	CH-4	0,1	8,7	0,36	3,9
7	B	0,1	CH-5	0,05	9,2	0,37	4,1
8	B	0,1	CH-6	0,05	8,3	0,36	3,8
9	C	0,05	CH-5	0,05	8,9	0,38	4,2
10	B	0,05	CH-1	0,05	9,0	0,38	4,0
VB 1	-	-	-	-	6,0	0,36	6,7
VB 2	-	-	-	-	7,1	0,36	4,1
VB 3	-	-	-	-	4,8	0,35	6,5

* Arten von Alkoxysilanen – A: Cyclohexaldimethoxysilan, B: Dicyclopentylidimethoxysilan, C: Diisopropylidimethoxysilan;

* Arten von Halogenalkanen – CH-1: Chloroform, CH-2: Ethylchlorid, CH-3: Tertiärbutylchlorid, CH-4: Dichlormethan, CH-5: Cyclohexylchlorid, CH-6: Chlorbenzen;

* VB: Vergleichsbeispiel.

[0048] Wie vorstehend gezeigt ist es durch das Verfahren zum Erzeugen von Homo- und Copolymeren von Ethylen gemäß der vorliegenden Erfindung möglich, Homo- und Copolymere von Ethylen zu erhalten, die eine hohe Rohdichte und schmale Molekulargewichtverteilung bei hoher Polymerisationsaktivität aufweisen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Homo- und Copolymeren von Ethylen, welches das Ausführen der Polymerisation bei Vorhandensein:

(a) eines Feststofftitankatalysators, der hergestellt wird mittels:

(i) Herstellen einer Magnesiumverbindungslösung durch zur Kontaktreaktion bringen einer halogenierten Magnesiumverbindung mit Alkohol;

(ii) zur Reaktion bringen daran einer Esterverbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einer Siliciumverbindung mit mindestens einer Alkoxygruppe; und

- (iii) zur Reaktion bringen daran einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung;
 (b) metallorganischer Verbindungen der Gruppe II oder III der Periodentafel; und
 (c) einer Alkoxysilanverbindung und einer Halogenalkanverbindung umfasst.

2. Verfahren zum Herstellen von Homo- und Copolymeren von Ethylen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Esterverbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe ein ungesättigter aliphatischer Säureester mit mindestens einer Hydroxylgruppe ist, die aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Pentaerythritol-Triacrylat gewählt wird; ein aliphatischer Monoester oder Polyester mit mindestens einer Hydroxylgruppe ist, die aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylacetat, Methyl-3-hydroxybutylat, Ethyl-3-hydroxybutylat, Methyl-2-hydroxyisobutylat, Ethyl-2-hydroxyisobutylat, Methyl-3-hydroxy-2-methylpropionat, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionat, Ethyl-6-hydroxyhexanoat, t-Butyl-2-hydroxyisobutylat, Diethyl-3-hydroxyglutarat, Ethyllactat, Isopropyllactat, Butylisobutylactat, Isobutylactat, Ethylmandelat, Dimethylethyltartrat, Ethyltartrat, Dibutyltartrat, Diethylcitrat, Triethylcitrat, Ethyl-2-hydroxy-caproat und Diethyl-bis-(hydroxymethyl)malonat gewählt wird; ein aromatischer Ester mit mindestens einer Hydroxylgruppe ist, die aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylbenzoat, 2-Hydroxyethylsalicylat, Methyl-4-(hydroxymethyl)benzoat, Methyl-4-hydroxybenzoat, Ethyl-3-hydroxybenzoat, 4-Methylsalicylat, Ethylsalicylat, Phenylsalicylat, Propyl-4-hydroxybenzoat, Phenyl-3-hydroxynaphthanoat, Monoethylenglycolmonobenzoat, Diethylenglycolmonobenzoat und Triethylenglycolmonobenzoat gewählt wird; oder ein alicyclischer Ester mit mindestens einer Hydroxylgruppe wie Hydroxybutyl-Lacton ist, und wobei die Siliciumverbindung mit mindestens einer Alkoxygruppe aus der Gruppe bestehend aus Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methylphenyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Butyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Ethyltriisopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Ethylsilicat, Butylsilicat und Methyltriaryloxy-silan gewählt wird.

3. Verfahren zum Herstellen von Homo- und Copolymeren von Ethylen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanverbindung durch eine allgemeine Formel $Ti(OR)_aX_{4-a}$ wiedergegeben wird, wobei R für eine Kohlenwasserstoffgruppe, X für ein Halogenatom und a für eine natürliche Zahl von 0–4 steht; und wobei die Siliciumverbindung durch eine allgemeine Formel R_nSiCl_{4-n} wiedergegeben wird, wobei R für Wasserstoff; eine Alkyl-, Alkoxy-, Haloalkyl- oder Arylgruppe mit 1–10 Kohlenstoffen; oder eine Halosilyl- oder Halosilylal-kylgruppe mit 1–8 Kohlenstoffen; und n für eine natürliche Zahl von 0–3 steht.

4. Verfahren zum Herstellen von Homo- und Copolymeren von Ethylen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanverbindung ein 4-halogeniertes Titan ist, das aus der Gruppe bestehend aus $TiCl_4$, $TiBr_4$ und TiI_4 gewählt wird; ein 3-halogeniertes Alkoxytitan ist, das aus der Gruppe bestehend aus $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ und $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ gewählt wird; ein 2-halogeniertes Alkoxytitan ist, das aus der Gruppe bestehend aus $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ und $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ gewählt wird; oder ein Tetralkoxytitan ist, das aus der Gruppe bestehend aus $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ und $Ti(OC_4H_9)_4$ gewählt wird; und wobei die Siliciumverbindung ein Siliciumtetrachlorid, ein Trichlorsilan ist, das aus der Gruppe bestehend aus Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan und Phenyltrichlorsilan gewählt wird; ein Dichlorsilan, das aus der Gruppe bestehend aus Dimethyldichlorsilan, Diethyldichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Methylphenyldichlorsilan gewählt wird; oder ein Monochlorsilan wie in Trimethylchlorsilan ist.

5. Verfahren zum Herstellen von Homo- und Copolymeren von Ethylen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanverbindung Titan-tetrachlorid und die Siliciumverbindung Silicium-tetrachlorid ist.

6. Verfahren zum Herstellen von Homo- und Copolymeren von Ethylen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststofftitankatalysator durch weiteres zur Reaktion bringen des Produkts von Schritt (a) (iii) mit einer Titanverbindung hergestellt wird.

7. Verfahren zum Herstellen von Homo- und Copolymeren von Ethylen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoxysilanverbindung durch eine allgemeine Formel $R_nSi(OR)_{4-n}$ wiedergegeben wird, wobei R ein Kohlenwasserstoff mit 1–20 Kohlenstoffen und n eine ganze Zahl von 0–3 ist; und wobei die Halogenalkanverbindung eine Verbindung mit 1–20 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Halogen ist.

8. Verfahren zum Herstellen von Homo- und Copolymeren von Ethylen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoxysilanverbindung ein aromatisches Silan ist, das aus der Gruppe bestehend aus Diphenyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenylethyldimethoxysilan und Phenylmethyldimethoxysilan

gewählt wird; ein aliphatisches Silan, das aus der Gruppe bestehend aus Isobutyltrimethoxysilan, Diisobutyl-dimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Di-t-butyldimethoxysilan, t-Butyltrimethoxysilan, Cyclohexylme-thyldimethoxysilan, Dicyclopentyl-dimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, 2-Novonan-triethoxysilan, 2-Novonan-methyldimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan gewählt wird; oder ein Gemisch derselben ist; und wobei die Halogenalkanverbindung aus der Gruppe bestehend aus Monochlormethan, Dichlormethan, Tri-chlormethan, Tetrachlormethan, Monochlorethan, 1,2-Dichlorethan, Monochlorpropan, Monochlorbutan, Mo-nochlor-sekundär-butan, Monochlor-tertiär-butan, Monochlorcyclohexan, Chlorbenzen, Monobrommethan, Monobrompropan, Monobrombutan, Monoiodmethan und dem Gemisch derselben gewählt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen