



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 069 T2** 2005.07.07

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 061 088 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 069.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/07151**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 959 920.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/39171**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **06.07.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.12.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 4/654**

C08F 10/06, C08F 4/64

(30) Unionspriorität:

37017898 25.12.1998 JP

(73) Patentinhaber:

Toho Titanium Co., Ltd., Chigasaki, Kanagawa, JP

(74) Vertreter:

Müller-Wolff, T., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 53113 Bonn

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**Hosaka, Motoki, Chigasaki-shi, Kanagawa253
-8510, JP**

(54) Bezeichnung: **FESTE KATALYSATORKOMPONENTE FÜR DIE PROPYLENPOLYMERISATION UND KATALYSATOR**

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**Gegenstand der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine feste Katalysator-Komponente und einen Katalysator zur Polymerisation eines Propylens, der eine hohe Aktivität und eine ausgezeichnete Wasserstoffreaktionsfähigkeit aufweist und darüber hinaus ein hochergiebiges Polymer mit großer räumlicher Regelmäßigkeit bilden kann.

Technischer Hintergrund

[0002] Eine feste Katalysator-Komponente, die Magnesium, Titan, eine Verbindung mit freien Elektronen und ein Halogen als wesentliche Bestandteile enthält, ist als Katalysator-Komponente zur Polymerisation eines Propylens bekannt. Es sind viele Vorschläge für ein Polymerisations- oder Kopolymerisationsverfahren eines Propylens gemacht worden, wobei ein Katalysator für die Polymerisation eines Propylens verwendet wird, der aus dieser festen Katalysator-Komponente, einer organischen Aluminiumverbindung und einer organischen Siliziumverbindung besteht. Zum Beispiel werden in JP-A-57-63310 und JP-A-57-63311 (der hierbei verwendete Begriff JP-A bedeutet: „Nicht nachgeprüfte, veröffentlichte japanische Patentanmeldung“) Verfahren zur Polymerisation eines Olefins mit mehr als drei Kohlenstoffatomen vorgeschlagen, wobei ein Katalysatorsystem verwendet wird, das aus einer festen Katalysator-Komponente, einer Magnesiumverbindung, einer Titanverbindung und einer Verbindung mit freien Elektronen, einer organischen Aluminiumverbindung und einer organischen Siliziumverbindung mit Si-O-C-Bindung besteht. Diese Verfahren führen jedoch nicht immer zu befriedigenden Ergebnissen bei der Bildung ergiebiger Polymere mit großer räumlicher Regelmäßigkeit, so dass Nachfrage nach weiteren Verbesserungen besteht.

[0003] Andererseits zeigt JP-A-63-3010 ein Katalysatorsystem zur Polymerisation eines Propylens und ein Polymerisationsverfahren hierfür, bei dem dieses System verwendet wird, wobei das Katalysatorsystem aus einer festen Katalysator-Komponente besteht, die so hergestellt ist, dass Dialkoxymagnesium, ein Diester einer aromatischen Karbolsäure, ein aromatischer Kohlenwasserstoff und ein Titanhalogen zusammengebracht werden und das daraus entstandene Produkt in pulverisierter Form einer Wärmebehandlung unterzogen wird, sowie ferner aus einer organischen Aluminiumverbindung und aus einer organischen Siliziumverbindung.

[0004] JP-A-1-315406 veröffentlicht ein Katalysatorsystem zur Polymerisation eines Propylens, das eine feste Katalysator-Komponente umfasst, die so hergestellt wird, dass ein Titantetrachlorid mit einer Suspension aus Diethoxymagnesium mit Alkylbenzol zusammengebracht wird, dem dann Phthalsäuredichlorid beigegeben wird und dabei so reagiert, dass ein festes Produkt entsteht, worauf dieses feste Produkt, im Beisein von Alkylbenzol, mit Titantetrachlorid, einer organischen Aluminiumverbindung und einer organischen Siliziumverbindung in Kontakt gebracht wird; sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Propylen durch Einsatz des beschriebenen Katalysatorsystems.

[0005] Die bisherigen, bekannten Techniken konzentrieren sich auf die Entwicklung einer Katalysator-Komponente mit hoher Aktivität, die ausreicht, um die sogenannte Entaschungsstufe auszulösen, d.h. die Stufe, bei der Katalysatorrückstände, wie Chlor oder Titan entfernt werden, die in dem produzierten Polymer zurückbleiben, als auch auf die Vergrößerung des Ausstoßes von Polymer mit räumlicher Regelmäßigkeit oder auf die Verbesserung der Lebensdauer der Katalysatoraktivität für die Polymerisation und erreichten hierfür ausgezeichnete Ergebnisse.

[0006] Das Propylenpolymer, das bei Verwendung der vorstehenden Katalysatoren erzielt wird, wird in verschiedenen Anwendungen eingesetzt, z.B. für Behälter oder Folien, im Gegensatz zu gegossenen Produkten für Fahrzeuge oder Haushaltsgeräte. Wenn Produkte aus geschmolzenem Polymerpulver, das durch Polymerisation erzeugt wurde, mit verschiedenen Spritzgussmaschinen gegossen werden, besonders wenn große gegossene Stücke durch solche Verfahren wie Spritzguss, etc. hergestellt werden, wird ein hoher Schmelzflussgrad des geschmolzenen Polymers verlangt. Es sind daher viele Untersuchungen durchgeführt worden, um den Schmelzflussgrad des Polymers zu erhöhen.

[0007] Der Schmelzflussgrad eines Polymers hängt sehr stark vom Molekulargewicht des Polymers ab. In der Herstellungsindustrie wird allgemein Wasserstoff zur Regulierung des Molekulargewichts eines, durch Polymerisation von Propylen erzeugten Polymers beigegeben. Um ein Polymer mit geringem Molekulargewicht, d.h. ein Polymer mit hohem Schmelzflussgrad herzustellen, wird normalerweise eine Menge Wasserstoff zugesetzt, aber die Menge, die an Wasserstoff zugesetzt werden kann, ist wegen der Druckfestigkeit eines Reaktors

aus Sicherheitsgründen begrenzt. Deshalb sollte der Partialdruck eines Monomers in diesem Fall reduziert werden, so dass die Produktivität eines Polymers abgesenkt werden muss. Bei der Verwendung großer Mengen Wasserstoff entsteht auch ein Kostenproblem. Deshalb besteht Bedarf an der Entwicklung eines Katalysatorsystems, das eine hohe Wasserstoffempfindlichkeit aufweist, ein Polymer mit großer räumlicher Regelmäßigkeit mit hoher Ergiebigkeit erzeugt und ein Polymer mit hohem Schmelzflussgrad herstellen kann, auch dann, wenn die Menge an verbrauchtem Wasserstoff bei der Polymerisation gering ist, wobei die bisher bekannten Verfahren zur Lösung dieser Probleme nicht ausreichen.

[0008] Ferner, da bei den bisher bekannten Verfahren zur Gewinnung von freien Elektronen meistens Verbindungen verwendet werden, die alle einen Benzolring aufweisen, haben die jetzigen Erfinder eine Reihe von Verbindungen untersucht, die mit Rücksicht auf die Umwelt, keinen Benzolring, aber freie Elektronen haben. Diese Erfinder haben entdeckt, dass einige Derivate der Maleinsäure eine hervorragende Wirkung zeigen und zum Ergebnis der vorliegenden Erfindung geführt haben.

[0009] Als Ergebnis weitreichender Untersuchungen, die oben genannten Probleme zu lösen, die bei den Verfahren nach heutigem Stand der Technik ungelöst geblieben sind, haben die jetzigen Erfinder herausgefunden, dass die Verwendung eines Diesters der Maleinsäure, mit einer gradkettigen oder verzweigt verketteten Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8, unter allen Arten der Diester der Maleinsäure als wichtigste Komponente eines Elektronenspenders, und besonders mindestens eine Art von Diester der Maleinsäure, die jeweils eine gradkettige Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 aufweist, als wichtigste Komponente des Diesters der Maleinsäure, in der Lage ist, das Problem wirksam zu lösen. Dadurch haben die jetzigen Erfinder das Ergebnis der vorliegenden Erfindung erreicht.

[0010] Nämlich, eine Zielsetzung der vorliegenden Erfindung ist es, die verbleibenden Probleme der bisherigen Verfahren zu lösen und eine feste Katalysator-Komponente und einen Katalysator zur Polymerisation eines Propylens herzustellen, die eine höhere Wasserstoffempfindlichkeit und eine höhere Aktivität als ein konventioneller Katalysator aufweisen, ein Polymer mit hoher räumlicher Regelmäßigkeit und hohem Schüttgewicht bei großer Ergiebigkeit zu erzeugen und keine aromatischen Ester als Bestandteile enthält.

Offenlegung der Erfindung

[0011] Diese Zielsetzung wurde durch eine Katalysator-Komponente zur Polymerisation eines Propylens gelöst, die nach Anspruch 1 der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde.

[0012] Ferner ist ein fester Katalysator zur Polymerisation eines Propylens durch die Komponenten gekennzeichnet, wie sie im Patentanspruch 7 der vorliegenden Erfindung beschrieben sind.

[0013] Die vorstehenden und anderen Gegenstände und Eigenschaften der Erfindung werden aus der folgenden, detaillierten Beschreibung der bevorzugten Anwendung der vorliegenden Erfindung ersichtlich.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen.

[0014] [Fig. 1](#) ist ein Flussdiagramm eines Verfahrens zur Herstellung einer festen Katalysator-Komponente und eines Katalysators der vorliegenden Erfindung.

Beste Anwendung für die Implementierung der Erfindung.

[0015] Bevorzugte Beispiele des Dialkoxymagnesiums (a) (nachstehend gelegentlich als „Komponente (a)“ bezeichnet), das zur Herstellung der festen Katalysator-Komponente zur Polymerisation eines Propylens (A) der vorliegenden Erfindung verwendet wird (nachstehend gelegentlich als „feste Katalysator-Komponente (A)“ bezeichnet), sind die Verbindungen, die durch die allgemeine Formel $Mg(OR^4)(OR^5)$ dargestellt werden (in der Formel bedeuten R^4 und R^5 jeweils Alkylgruppen mit Kohlenstoffzahlen zwischen 1 und 10, die gleich oder verschieden sein können). Spezifische Beispiele des Dialkoxymagnesiums (a) sind Dimethoxymagnesium, Diethoxymagnesium, Dipropoxymagnesium, Dibutoxymagnesium, Ethoxymethoxymagnesium, Ethoxypropoxymagnesium und Butoxyethoxymagnesium, etc. Diese Dialkoxymagnesia können durch Reaktion eines Magnesiummetalls mit Alkohol und Vorhandenseins eines Halogens oder einer halogenierten Metallverbindung gewonnen werden. Diese genannten Dialkoxymagnesia können einzeln oder in Verbindung von zwei oder mehr Arten daraus verwendet werden.

[0016] Das Dialkoxymagnesium kann zur Herstellung der festen Katalysator-Komponente (A) der vorliegen-

den Erfindung als Granulat oder als Pulver verwendet werden. Die Form der Partikel des Dialkoxymagnesiums kann amorph oder kugelförmig sein. Wenn ein Dialkoxymagnesium mit kugelförmigen Partikeln verwendet wird, kann ein Polymerpulver mit besserer Partikelform und engerer Partikelgrößenverteilung erzielt werden. Somit kann das hergestellte Polymerpulver während der Polymerisation leicht verarbeitet werden, wobei Störungen, wie Blockierung, die durch das feine Pulver, das im gefertigten Polymerpulver enthalten ist, ausgeschlossen werden.

[0017] Das oben beschriebene Dialkoxymagnesium mit kugelförmigen Partikeln muss nicht notwendigerweise wirklich kugelförmig, sondern kann ellipsoidisch oder kieselörmig sein. Im Detail beträgt die Kugelform des Teilchens normalerweise nicht mehr als 3, vorzugsweise von 1 zu 2, besser von 1 zu 1,5, gerechnet als Verhältnis der größeren Achse mit der Länge 1 zur kleineren Achse mit der Länge w (1/w).

[0018] Ferner kann das vorgenannte Dialkoxymagnesium einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von normalerweise 1 bis 200 µm, vorzugsweise von 5 bis 150 µm haben. Das vorgenannte Dialkoxymagnesium mit kugelförmigen Partikeln hat einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von normalerweise 1 bis 100 µm, vorzugsweise von 5 bis 50 µm, besser von 10 bis 40 µm. Ferner, bezüglich der Partikelgröße, hat die vorgenannte Verbindung mit kugelförmigen Partikeln möglichst eine schmalbandige Partikelgrößenverteilung, mit weniger feinem oder grobem Pulver. Im Einzelnen umfasst die Partikelgrößenverteilung Partikel mit einer Größe von nicht mehr als 5 µm, in einer Menge von nicht mehr als 20 %, vorzugsweise von nicht mehr als 10 % und Partikel mit einer Größe von mindestens 100 µm, in einer Menge von nicht mehr als 10 %, vorzugsweise von nicht mehr als 5 %. Die Partikelgrößenverteilung beträgt nicht mehr als 3, vorzugsweise nicht mehr als 2, gerechnet als $\ln(D_{90}/D_{10})$, wobei D_{90} den Partikeldurchmesser an der Stelle ausdrückt, an der die akkumulierte Partikelgröße 90% erreicht und D_{10} den Partikeldurchmesser an der Stelle ausdrückt, an der die akkumulierte Partikelgröße 10% erreicht.

[0019] Das Verfahren, nach dem das oben beschriebene Dialkoxymagnesium mit kugelförmigen Partikeln hergestellt wird, ist in JP-A-58-41832, JP-A-62-51633, JP-A-3-74341, JP-A-4-368391 und JP-A-8-73388 beschrieben.

[0020] Beispiele der tetravalenten, halogenhaltigen Titanverbindung (b), die bei der Herstellung der festen Katalysator-Komponente (A) der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind ein oder mehrere Titanhalogenide und Alkoxytitanhalogenide, jeweils dargestellt durch die allgemeine Formel: $Ti(OR^6)_nX_{4-n}$, wobei R^6 eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 4 bedeutet, x ein Halogen-Atom wie Chlor, Brom und Jod darstellt und n für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

[0021] Spezifische Beispiele solcher Titanverbindungen sind Titantetrahalogenide wie Titantetrachlorid, Titantetrabromid und Titantetraiodid, Alkoxytitanhalogenide, wie Methoxytitantrichlorid, Ethoxytitantrichlorid, Propoxytitantrichlorid, n-Butoxytitantrichlorid Demethoxytitandichloride, Diethoxytitandichlorid, Dipropoxytitandichlorid, Di-n-Butoxytitandichlorid, Trimethoxytitanchlorid, Triethoxytitanchlorid, Tripropoxytitanchlorid und Tri-n-Butoxytitanchlorid. Unter diesen Titanverbindungen wird Titantetrahalogenid bevorzugt. Besonders bevorzugt wird Titantetrachlorid. Diese Titanverbindungen können einzeln oder kombiniert aus zwei oder mehreren hieraus verwendet werden.

[0022] Der Diester von Maleinsäure mit jeweils einer gradkettigen oder verzweigt verketteten Alkylgruppe, mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8, die für die Herstellung der festen Katalysator-Komponente (A) der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist durch die allgemeine Formel (3) dargestellt:



wobei R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können und jeweils eine gradkettige oder verzweigt verkettete Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 2 bis 8 darstellen.

[0023] Beispiele von Diester der Maleinsäure (c) sind Diethylmaleat, Di-n-Propylmaleat, Di-iso-Propylmaleat, Di-n-Butylmaleat, Di-iso-Butylmaleat, Di-n-Pentylmaleat, Di-iso-Pentylmaleat, Di-n-Hexylmaleat, Di-iso-Hexylmaleat, Di-n-Heptylmaleat, Di-iso-Heptylmaleat, Di-n-Octylmaleat und Di-2-Ethylhexylmaleat, etc. Der Diester der Maleinsäure, dargestellt durch die allgemeine Formel (3) kann einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren hieraus verwendet werden. Unter diesen oben beschriebenen Diester der Maleinsäure können die

Diester der Maleinsäure mit jeweils einer gradkettigen Alkylgruppe, die eine Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 haben, bevorzugt als Hauptkomponente bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Spezielle Beispiele der Diester der Maleinsäure mit jeweils einer gradkettigen Alkylgruppe, die eine Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 haben, sind Diethylmaleat, Di-n-Propylmaleat, Di-n-Butylmaleat und Di-n-Pentylmaleat.

[0024] Wie aus der vorangegangenen Beschreibung hervorgeht, ist die Verwendung des Diesters der Maleinsäure mit einer gradkettigen oder verzweigt verketteten Alkylgruppe, mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 eine unverzichtbare Erfordernis in der vorliegenden Erfindung. Vorzugsweise werden die Diester der Maleinsäure mit jeweils einer gradkettigen Alkylgruppe mit einer Anzahl von 2 bis 5 Kohlenstoffatomen verwendet. Bei Verwendung des oben beschriebenen Diesters der Maleinsäure kann man eine feste Katalysator-Komponente zur Polymerisation eines Propylens erhalten, die ein gutes Gleichgewicht zwischen Aktivität, räumlicher Regelmäßigkeit und Schüttgewicht aufweist und eine höhere Wasserstoffempfindlichkeit zeigt, als die der vorangegangenen Katalysator-Komponente, die unter Verwendung einer Verbindung mit freien Elektronen, z.B. einem Phthalsäurediester, hergestellt worden ist. Wenn in der vorliegenden Erfindung ein Diester der Maleinsäure mit jeweils einer Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von weniger als 2 verwendet wird, wäre die gezeigte Aktivität von einer festen Katalysator-Komponente, die aus dem Diester der Maleinsäure gebildet worden ist, sehr gering und im Gegensatz hierzu, wenn ein Diester der Maleinsäure mit jeweils einer Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von mehr als 8 verwendet wird, nimmt die räumliche Regelmäßigkeit eines hergestellten Polymers ab. Außerdem, durch Verwendung des Diesters der Maleinsäure mit je einer gradkettigen Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 aus den vorgenannten Diestern der Maleinsäure, mit jeweils einer gradkettigen oder verzweigt verketteten Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 als Hauptkomponente des Diesters der Maleinsäure, kann eine feste Katalysator-Komponente für die Polymerisation eines Propylens mit besserer Ausgewogenheit zwischen Aktivität, räumlicher Regelmäßigkeit und Schüttgewicht erzielt werden. Hierin bedeutet 'Verwendung des Diesters der Maleinsäure mit einer gradkettigen Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 als Hauptkomponente', dass der Gehalt an Diester der Maleinsäure mit einer gradkettigen Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 mindestens 50 Gew.-% der gesamten Menge des verwendeten Diesters der Maleinsäure beträgt. Weiterhin ist mindestens eine Art des Diesters der Maleinsäure (c) eine Kombination aus mindestens einer Art, die aus dem Diester der Maleinsäure mit jeweils gradkettiger Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 und dem Diester der Maleinsäure mit jeweils gradkettiger oder verzweigt verketteter Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 ausgewählt und der Gehalt an Diester der Maleinsäure mit einer gradkettigen Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 mindestens 50 Gew.-% der gesamten Menge des verwendeten Diesters der Maleinsäure beträgt.

[0025] Ferner sollte der Diester der Maleinsäure (c) mit Rücksicht auf das gesamte Betriebsverhalten, wie Aktivität, räumliche Regelmäßigkeit, Schüttgewicht und Wasserstoffempfindlichkeit vorzugsweise ein di-n-Butylmaleat sein. Vorzugsweise sollte der Anteil des di-n-Butylmaleats mindestens 50 Gew.-% der gesamten Menge des verwendeten Diesters der Maleinsäure ausmachen. Wenn das di-n-Butylmaleat mit mindestens einer Sorte Diester verwendet wird, die aus dem Diester der Maleinsäure ausgewählt wird mit jeweils gradkettiger oder verzweigt verketteter Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 und der Gehalt des di-n-Butylmaleats mindestens 50 Gew.-% der gesamten Menge des verwendeten Diesters der Maleinsäure ausmacht, ist es möglich die räumliche Regelmäßigkeit eines hergestellten Polymers zu steuern.

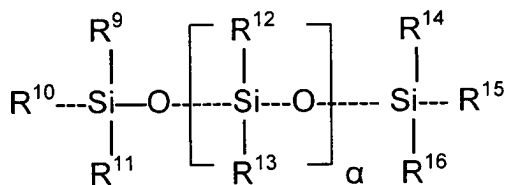
[0026] Bei der vorliegenden Erfindung kann die feste Katalysator-Komponente (A) dadurch hergestellt werden, dass sie mit der Komponente (a), der Komponente (b) und der Komponente (c) in suspendiertem Zustand im aromatischen Kohlenwasserstoff (d) zusammenkommt, dessen Siedepunkt zwischen 50 und 150°C liegt, um vorzugsweise die beschriebenen Betriebseigenschaften zu erhalten. Die bevorzugten Beispiele der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind Toluol, Xylol und Ethylbenzol. Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren hieraus verwendet werden.

[0027] Im Herstellungsprozess der festen Katalysator-Komponente (A) der vorliegenden Erfindung können eine Aluminiumverbindung, ein Metallsalz einer organischen Säure oder ein Polysiloxan verwendet werden, im Gegensatz zu den vorgenannten Komponenten (a), (b), (c) und (d). Durch Verwendung dieser Verbindungen kann die Kristallbildung bei der Polymerherstellung kontrolliert werden.

[0028] Spezifische Beispiele für Aluminiumverbindungen sind Aluminiumtrichlorid, Diethoxyaluminiumchlorid, Di-iso-Propoxyaluminiumchlorid, Ethoxyaluminiumdichlorid, Iso-Propoxyaluminiumdichlorid, Butoxyaluminiumdichlorid, Triethoxyaluminium.

[0029] Spezifische Beispiele für Metallsalze einer organischen Säure sind stearinsaures Natrium, stearinsaures Magnesium und stearinsaures Aluminium.

[0030] Als Polysiloxan können ein oder mehrere Verbindungen verwendet werden, die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



[0031] In der oben genannten allgemeinen Formel bedeutet α einen allgemeinen Polymerisationsgrad von 2 bis 30.000. Die meisten Reste R^9 bis R^{16} stehen jeweils für eine Methylgruppe. Eine Phenylgruppe, ein Wasserstoffatom, ein höherer Fettsäurerest mit einer Kohlenstoffzahl von 10 bis 20, eine epoxyhaltige Gruppe oder eine Polyoxyalkylengruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 10 können an Stelle von einigen der Reste R^9 bis R^{16} stehen. Die Verbindung, die durch die vorstehende, allgemeine Formel dargestellt wird, kann ein zyklisches Polysiloxan bilden, bei dem R^{12} und R^{13} jeweils eine Methylgruppe sind.

[0032] Das Polysiloxan ist allgemein als Silikonöl bekannt. Es ist eine Kette, teilweise hydriertes, zyklisches oder vergälltes Polysiloxan, mit einer Viskosität von 2 bis 10.000 cSt, vorzugsweise von 3 bis 500 cSt bei 25°C, das bei Raumtemperatur flüssig oder zähflüssig bleibt.

[0033] Besondere Beispiele von Polysiloxan sind Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan als Kettenpolysiloxan, hydriertes Methylpolysiloxan, dessen Hydrierungsgrad 10 bis 80% beträgt, als teilhydriertes Polysiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, 2,4,6-Trimethylcyclotrisiloxan und 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan als zyklisches Polysiloxan und höheres, fettsäure-substituiertes Dimethylsiloxan und polyoxyalkylen-substituiertes Dimethylsiloxan als vergälltes Polysiloxan.

[0034] Ein typisches Verfahren, um die vorgenannten Komponenten in Kontakt zu bringen, wird nachstehend beschrieben.

[0035] Die feste Katalysator-Komponente (A) der vorliegenden Erfindung kann auf folgende Weise hergestellt werden, dass das Dialkoxymagnesium (a), die tetravalente halogenhaltige Titanverbindung (b), der Diester der Maleinsäure mit gradkettiger oder verzweigt verketteter Alkylgruppe, mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 (c), der aromatische Kohlenwasserstoff (d) und sofern gewünscht, eine Aluminiumverbindung, ein Metallsalz aus organischer Säure und/oder ein Polysiloxan untereinander in Kontakt kommen.

Ein genaueres Verfahren wird nachstehend beschrieben:

[0036] Ein Dialkoxymagnesium (a) ist als Suspension in einer tetravalenten, halogenhaltigen Titanverbindung (b) oder in einem aromatischen Kohlenwasserstoff (d) und das Produkt wird dann mit einem Diester der Maleinsäure mit jeweils gradkettiger oder verzweigt verketteter Alkylgruppe, mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 (c) und/oder einer tetravalenten, halogenhaltigen Titanverbindung (b) zusammengebracht, damit eine feste Komponente entsteht. Bei diesem Verfahren lässt sich, durch Verwendung einer kugelförmigen Magnesiumverbindung, eine feste Katalysator-Komponente herstellen, mit kugelförmigen Partikeln und feinkörniger Partikelverteilung. Darüber hinaus kann diese feste Komponente mit kugelförmiger und feinkörniger Partikelverteilung auch dadurch hergestellt werden, dass zum Beispiel die Partikel mit dem sogenannten „Sprüh-Trocknungs-Verfahren“ gebildet werden, bei dem eine Lösung oder eine Suspension mit Hilfe einer Sprüheinrichtung versprüht und getrocknet wird.

[0037] Der Kontakt für jede Komponente wird in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt und eine Einrichtung geschaffen, mit deren Hilfe durch Rühren in einem Gefäß, mittels eines Rührgerätes, das Wasser, u.ä. eliminiert wird. Die Temperatur für die Kontaktnahme kann, im Falle von einfachem Mischen und Rühren nach dem Kontaktieren oder der Durchführung einer Vergällung durch Dispersion oder Aufschwemmung, in einem verhältnismäßig niederen Temperaturbereich festgesetzt werden, etwa bei Raumtemperatur. Im Falle, dass jedoch ein Produkt nach dem Kontaktieren durch Reaktion entsteht, liegt die Temperatur für die Kontaktnahme vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 40 bis 130°C. Wenn die Temperatur für die Reaktion weniger als 40°C beträgt, wird die Reaktion nicht vollständig ablaufen und die Wirksamkeit der fertigen festen Komponente ist nicht ausreichend. Wenn die Temperatur für die Reaktion 130°C übersteigt, lässt sich die Reaktion nur schwer kontrollieren, weil die bei der Reaktion verwendeten Lösungsmittel sehr schnell verdunsten. Die Reaktionszeit ist normalerweise 1 Minute oder länger, vorzugsweise 10 Minuten oder länger oder besser, 30

Minuten oder länger.

[0038] Typische Kontaktabläufe der beschriebenen Komponenten zur Herstellung der festen Katalysator-Komponente (A) der vorliegenden Erfindung werden nachstehend genauer beschrieben.

- (1) (a) → (d) → (b) → (c) → «Zwischenwäsche → (d) → (b)» letzte Wäsche → feste Katalysator-Komponente (A)
- (2) (a) → (d) → (c) → (b) → «Zwischenwäsche → (d) → (b)» letzte Wäsche → feste Katalysator-Komponente (A)
- (3) (a) → (d) → (b) → (c) → «Zwischenwäsche → (d) → (b) → (c)» letzte Wäsche → feste Katalysator-Komponente (A)
- (4) (a) → (d) → (b) → (c) → «Zwischenwäsche → (d) → (c) → (b)» letzte Wäsche → feste Katalysator-Komponente (A)
- (5) (a) → (d) → (c) → (b) → «Zwischenwäsche → (d) → (b) → (c)» letzte Wäsche → feste Katalysator-Komponente (A)
- (6) (a) → (d) → (c) → (b) → «Zwischenwäsche → (d) → (c) → (b)» letzte Wäsche → feste Katalysator-Komponente (A)

[0039] Bei jedem Kontaktverfahren kann, wenn erforderlich, der in der Doppelklammer „« »" beschriebene Ablauf mehrmals wiederholt werden, um eine Aktivität zu verbessern. Außerdem können Komponente (b) und Komponente (d), die für den Ablauf in « » verwendet werden, erneut eingesetzt werden, sowie bei Rückständen in den vorangegangenen Abläufen. Bei jedem Schritt des vorigen Kontaktverfahrens kann bei Bedarf eine Aluminiumverbindung, ein Metallsalz einer organischen Säure und/oder ein Polysiloxan zur Kontaktnahme verwendet werden. Ferner kann in jeder Phase, mit Ausnahme der Waschabläufe, wie aus (1) bis (6) ersichtlich, das nach jedem Schritt des Kontaktverfahrens gewonnene Produkt mit Kohlenwasserstoffverbindungen gewaschen werden, die bei Raumtemperatur flüssig sind.

[0040] Basierend auf der obigen Beschreibung wird nachstehend ein bevorzugtes Beispiel für das Herstellungsverfahren der festen Katalysator-Komponente (A) erläutert, wie es in der vorliegenden Erfindung verwendet wird:

Ein Dialkoxymagnesium (a) wird in aromatischem Kohlenwasserstoff (d), dessen Siedepunkt bei 50 bis 150°C liegt, fein verteilt, um eine Suspension zu bekommen und dann eine tetravalente, halogenhaltige Titanverbindung mit dieser Suspension in Kontakt zu bringen (b), sowie dann einen Reaktionsprozess durchzuführen, bei dem vor und nachher die tetravalente, halogenhaltige Titanverbindung (b) in Berührung mit der Suspension gelangt. Eine oder mehrere Arten von Diestern der Maleinsäure (c) mit jeweils gradkettiger oder verzweigt verketteter Alkylgruppe, mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 (c) wird mit der Suspension bei -20 bis 130°C in Kontakt gebracht, um ein festes Reaktionsprodukt (1) zu erhalten. Bei diesem Prozess werden eine oder mehrere Sorten des Diesters der Maleinsäure (c) in Kontakt gebracht und es wird vorzugsweise bei niedriger Temperatur ein Alterungsprozess durchgeführt. Nach der Wäsche (Zwischenwäsche) des festen Produkts aus der Reaktion (1) mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, der bei Raumtemperatur flüssig ist, wird daraufhin mit einer tetravalenten, wasserstoffhaltigen Titanverbindung (b), in Gegenwart einer aromatischen Kohlenwasserstoffverbindung, bei -20 bis 100°C in Kontakt gebracht und einer Reaktionsbehandlung unterzogen, um hieraus eine feste Verbindung zu gewinnen (2). Bei diesem Verfahren können vorzugsweise vor oder nach der Kontaktnahme der festen Verbindung aus der Reaktion (1) mit der tetravalenten, halogenhaltigen Titanverbindung (b), eine oder mehrere Sorten des Diesters der Maleinsäure mit jeweils gradkettiger oder verzweigt verketteter Alkylgruppe, mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 in Kontakt gebracht werden. Danach kann bei Bedarf eine Zwischenwäsche und eine Reaktionsbehandlung mehrmals wiederholt werden. Daraufhin erfolgt eine Wäsche (letzter Waschgang) des festen Reaktionsprodukts mit einem Kohlenwasserstoff, der bei Raumtemperatur in flüssigem Zustand vorliegt, um eine feste Katalysator-Komponente (A) zu bekommen.

[0041] Die bevorzugten Bedingungen der oben beschriebenen Behandlung werden nachstehend aufgezeigt:

- (1) Der Alterungsprozess bei niedriger Temperatur: Normalerweise bei -20 bis 130°C, vorzugsweise bei -10 bis 60°C, besser bei 0 bis 30°C, normalerweise eine Minute bis sechs Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 4 Stunden, besser 10 Minuten bis 3 Stunden.
- (2) Die Reaktionsbehandlung: Normalerweise bei 0 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 120°C, besser bei 50 bis 115°C, normalerweise 0,5 Stunden bis 6 Stunden, vorzugsweise 0,5 Stunden bis 5 Stunden, besser 1 Stunde bis 4 Stunden.
- (3) Die Wäsche: Normalerweise bei 0 bis 110°C, vorzugsweise bei 30 bis 100°C, besser bei 30 bis 90°C, normalerweise einmal bis zwanzig Mal zu wiederholen, vorzugsweise einmal bis fünfzehn Mal zu wiederholen, besser einmal bis zehn Mal zu wiederholen.

[0042] Es können beim Waschvorgang vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe und vergällte Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die bei Raumtemperatur in flüssigem Zustand vorliegen. Die Beispiele für aro-

matische Kohlenwasserstoffe umfassen Toluol, Xylol und Ethylbenzol und Beispiele für die gesättigten Kohlenwasserstoffe schließen Hexan, Heptan und Cyclohexan ein. Vorzugsweise werden aromatische Kohlenwasserstoffe bei der Zwischenwäsche und gesättigte Kohlenwasserstoffe beim letzten Waschgang eingesetzt.

[0043] Beim Verfahren zur Herstellung der festen Katalysator-Komponente (A), gibt es keine besondere Beschränkung für die Menge jeder verwendeten Komponente, denn sie hängt vom Herstellungsverfahren ab. Ein besonderes Beispiele für das Verhältnis einer tetravalenten, halogenhaltigen Titanverbindung ist von 0,5 bis 100 Mol, bevorzugt 0,5 bis 50 Mol, besser 1 bis 10 Mol auf ein Mol Dialkoxymagnesium. Das Verhältnis von Diester der Maleinsäure beträgt 0,01 bis 10 Mol, vorzugsweise 0,01 bis 1 Mol, besser 0,02 bis 0,6 Mol auf ein Mol Dialkoxymagnesium. Das Verhältnis von aromatischem Kohlenwasserstoff beträgt 0,001 bis 500 Mol, vorzugsweise 0,001 bis 100 Mol, besser 0,005 bis 10 Mol auf ein Mol Dialkoxymagnesium.

[0044] Obwohl der Gehalt an Titan, Magnesium, eines Halogenatoms und eines Diesters der Maleinsäure in der festen Katalysator-Komponente (A) nicht besonders limitiert ist, beträgt der Gehalt an Titan normalerweise 1,8 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 8,0 Gew.-%, besser 3,0 bis 8,0 Gew.-%, der Gehalt an Magnesium normalerweise 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, besser 15 bis 25 Gew.-%, der Gehalt eines Halogenatoms normalerweise 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 85 Gew.-%, besser 40 bis 80 Gew.-%, noch besser 45 bis 75 Gew.-%, der gesamte Gehalt eines Diesters der Maleinsäure beträgt normalerweise 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, besser 2 bis 20 Gew.-%. Um ein besseres Gleichgewicht aller Eigenschaften einer Katalysator-Komponente (A) in der vorliegenden Erfindung zu bekommen, was den Diester der Maleinsäure und die anderen Komponenten einschließt, sollte der Gehalt an Titan vorzugsweise 3,0 bis 8,0 Gew.-%, der Gehalt an Magnesium vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, der Gehalt eines Halogenatoms 45 bis 75 Gew.-%, Gehalt eines Diesters der Maleinsäure 2 bis 20 Gew.-% betragen.

[0045] Als organische Aluminiumverbindung (B) für die Herstellung des Katalysators zur Polymerisation eines Propylens, kann eine Verbindung verwendet werden, die durch die allgemeine Formel $R^1_q AlQ_{3-p}$ dargestellt wird (wobei R^1 eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 4 bedeutet, Q steht für ein Kohlenwasserstoffatom oder Halogenatom und p stellt eine reale Zahl dar, die größer als 0 und nicht größer als 3 ist). Spezifische Beispiele für organische Aluminium-Verbindungen (8) umfassen Triethylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Tri-iso-Butylaluminium, Diethylaluminiumbromid und Diethylaluminiumhydrid. Diese organischen Aluminiumverbindungen können einzeln oder in Verbindung mit zwei oder mehr hieraus verwendet werden. Unter diesen organischen Aluminiumverbindungen werden Triethylaluminium und Tri-iso-Butylaluminium bevorzugt.

[0046] Als organische Siliziumverbindung (C), die in der vorliegenden Erfindung zum Einsatz kommt, kann eine Verbindung verwendet werden, die durch die allgemeine Formel $R^2_q Si(OR^3)_{4-q}$ dargestellt wird (wobei R^2 den gleichen oder einen anderen Wert haben kann und für eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 12 oder eine Cycloalkyl-, Phenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Aralkylgruppe stehen kann; R^3 kann gleich oder verschieden sein und stellt eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 4, eine Cycloalkyl-, Phenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Aralkylgruppe dar und q steht für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3). Spezifische Beispiele für eine organische Siliziumverbindung (C) umfassen: Phenylalkoxysilan, Alkylalkoxysilan, Phenylalkylalkoxysilan, Cycloalkylalkoxysilan und Cycloalkylalkylalkoxysilan.

[0047] Spezifische Beispiele der vorgenannten organischen Siliziumverbindungen schließen ein: Trimethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Tri-n-Propylmethoxysilan, Tri-n-Propylethoxysilan, Tri-n-Butylmethoxysilan, Tri-iso-Butylmethoxysilan, Tri-t-Butylmethoxysilan, Tri-n-Butylethoxysilan, Tricyclohexylmethoxysilan, Tri-cyclohexylethoxysilan, Cyclohexyldimethylmethoxysilan, Cyclohexyldiethylmethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Di-n-Propyldimethoxysilan, Di-iso-Propyldimethoxysilan, Di-n-Propyldiethoxysilan, Di-iso-Propyldiethoxysilan, Di-n-Butyldimethoxysilan, Di-iso-Butyldimethoxysilan, Di-t-Butyldimethoxysilan, Di-n-Butyldiethoxysilan, n-Butylmethyldimethoxysilan, Bis(2-Ethylhexyl)dimethoxysilan, Bis(2-Ethylhexyl)diethoxysilan, Dicyclopentylmethoxysilan, Dicyclopentyl-diethoxysilan, Dicyclohexylmethoxysilan, Dicyclohexyldiethoxysilan, Bis(3-Methylcyclohexyl)dimethoxysilan, Bis(4-Methylcyclohexyl)dimethoxysilan, Bis(3,5-Dimethylcyclohexyl)dimethoxysilan, Cyclohexylcyclopentylmethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyl-diethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyl-dipropoxysilan, 3-Methylcyclohexylcyclopentylmethoxysilan, 4-Methylcyclohexylcyclopentylmethoxysilan, 3,5-Dimethylcyclohexylcyclopentylmethoxysilan, 3-Methylcyclohexylcyclohexyldimethoxysilan, 4-Methylcyclohexylcyclohexyldimethoxysilan, 3,5-Dimethylcyclohexylcyclohexyldimethoxysilan, Cyclopentylmethyldimethoxysilan, Cyclopentylmethyldiethoxysilan, Cyclopentylethyldiethoxysilan, Cyclopentyl(iso-propyl)dimethoxysilan, Cyclopentyl(iso-butyl)dimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyldiethoxysilan, Cyclohexylethyldimethoxysilan, Cyclohexylethyldiethoxysilan, Cyclohexyl(n-propyl)dimethoxysilan, Cyclohexyl(iso-propyl)dimethoxysilan, Cyclohexyl(n-propyl)diethoxysilan, Cyclohexyl(iso-butyl)dimethoxysilan, Cyclohexyl(n-butyl)diethoxysilan, Cyclohexyl(n-pen-

tyl)diethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan, Phenylethyldimethoxysilan, Phenylethyldiethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilane, Iso-Propyltrimethoxysilane, n-Propyltriethoxysilane, Iso-Propyltriethoxysilane, n-Butyltrimethoxysilan, Iso-Butyltrimethoxysilan, t-Butyltrimethoxysilan, n-Butyltriethoxysilan, 2-Ethylhexyltrimethoxysilan, 2-Ethylhexyltriethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, Cyclopentyltriethoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclohexyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan Phenyltriethoxysilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan und Tetrabutoxysilan. Von den oben aufgelisteten Verbindungen sind Di-n-Propyldimethoxysilan, Di-iso-Propyldimethoxysilan, Di-n-Butyldimethoxysilan, Di-iso-Butyldimethoxysilan, Di-t-Butyldimethoxysilan, Di-n-Butyldiethoxysilan, t-Butyltriimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Dicyclohexyldiethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyldiethoxysilan, Cyclohexylethyldimethoxysilan, Cyclohexylethyldiethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, Dicyclopentyldiethoxysilan, Cyclopentylmethyldimethoxysilan, Cyclopentylethyldimethoxysilan, Cyclopentylethyldiethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyldimethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyldiethoxysilan, 3-Methylcyclohexylcyclopentyldimethoxysilan, 4-Methylcyclohexylcyclopentyldimethoxysilan, 3,5-Dimethylcyclohexylcyclopentyldimethoxysilan werden bevorzugt eingesetzt und die vorstehend genannten organischen Siliziumverbindungen (C) können einzeln oder in Kombination mit zwei oder mehreren daraus verwendet werden.

[0048] Beim Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation eines Propylens so durchgeführt, dass die Polymerisation oder Kopolymerisation unter Einsatz eines Katalysators geschieht, der aus der oben beschriebenen festen Katalysator-Komponente (A), einer organischen Aluminiumverbindung (B) und einer organischen Siliziumverbindung (C) hergestellt wird. Das Verhältnis der verschiedenen zu verwendenden Komponenten ist willkürlich und nicht besonders eingegrenzt, solange keine negative Beeinträchtigung der vorliegenden Erfindung eintritt. Im allgemeinen ist der Anteil der organischen Aluminiumverbindung (B) von 1 bis 2.000 Mol, vorzugsweise von 50 bis 1.000 Mol auf 1 Mol Titanatom in der festen Katalysator-Komponente (A). Das Verhältnis der organischen Siliziumverbindung (C) ist von 0,002 bis 10 Mol, vorzugsweise von 0,01 bis 2 Mol, besser von 0,01 bis 0,5 Mol auf 1 Mol der Komponente (B).

[0049] Die Reihenfolge der Kontaktierung jeder Komponente ist beliebig. Vorzugsweise wird die organische Aluminiumverbindung (B) als erste in das Polymerisationssystem eingebracht und dann in Kontakt mit der organischen Siliziumverbindung (C) gebracht und danach der Kontakt zur festen Katalysator-Komponente (A) hergestellt.

[0050] Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung kann mit oder ohne organisches Lösungsmittel durchgeführt werden. Ein zu polymerisierendes Monomer eines Propylens kann entweder im gasförmigen oder flüssigen Zustand verarbeitet werden. Die Polymerisationstemperatur ist nicht höher als 200°C, vorzugsweise nicht mehr als 100°C. Der Polymerisationsdruck ist nicht höher als 10 MPa, vorzugsweise nicht mehr als 5 MPa. Es kann im kontinuierlichen Polymerisations-Verfahren oder in Chargen gearbeitet werden. Ferner kann der Reaktionsablauf der Polymerisation in einem, in zwei oder in mehreren Schritten erfolgen.

[0051] Obgleich die feste Katalysator-Komponente und der Katalysator der vorliegenden Erfindung für die Polymerisation eines Propylens bestimmt sind, können sie für Kopolymerisation mit anderen Olefinen verwendet werden. Olefine, die zu kopolymerisieren sind, umfassen Ethylen, 1-Butan, 1-Penten, 4-Methyl-1-Penten und Vinylcyclohexan. Diese Olefine können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren daraus verwendet werden. Von diesen Olefinen werden Ethylen und 1-Butan bevorzugt eingesetzt.

[0052] Der Polymerisation (nachfolgend „Hauptpolymerisation“ genannt) eines Propylens unter Mitwirkung eines Katalysators; der aus der oben beschriebenen festen Katalysator-Komponente (A), einer organischen Aluminiumverbindung (B) und einer organischen Siliziumverbindung (C) hergestellt wird, sollte vorzugsweise eine Vorpolymerisation vorausgehen, um die katalytische Aktivität und die räumliche Regelmäßigkeit, sowie die Partikeleigenschaften des so hergestellten Polymers u. äh. weiter zu verbessern. Als die in der Vorpolymerisation zu verwendenden Monomers, können die gleichen Olefine als Monomers herangezogen werden, wie bei der Hauptpolymerisation, wie z.B. Styrol.

[0053] Bei der Vorpolymerisation ist die Reihenfolge der Kontaktnahme für jede Komponente willkürlich. Vorzugsweise wird die organische Aluminiumverbindung (B) in das Vorpolymerisationssystem gegeben, das mit einer Schutzgasatmosphäre versehen ist, oder in ein zu polymerisierendes Gas, wie Propylen und zunächst in Kontakt mit der festen Katalysator-Komponente (A) und dann mit Propylen und/oder mit einem oder mehreren Olefinen gebracht wird. Im Falle, dass eine Vorpolymerisation in Kombination mit der organischen Siliziumverbindung (C) erfolgt, wird die organische Aluminiumverbindung (B) vorzugsweise in das Vorpolymerisationssys-

tem gegeben, das mit einer Schutzgasatmosphäre oder mit einem zu polymerisierenden Gas, wie Propylen versehen ist, dann in Kontakt mit der organischen Siliziumverbindung (C) und danach wird die feste Katalysator-Komponente (A) in Kontakt mit Propylen und/oder mit einem oder mehreren Olefinen gebracht.

[0054] Wenn die Polymerisation von Propylen in Gegenwart des Katalysators zur Polymerisation von Propylen durchgeführt wird, der in der vorliegenden Erfindung unter der Bedingung erstellt wurde, dass die gleiche Menge Wasserstoff verwendet wird, wie bei der Polymerisation von Propylen mit einem herkömmlichen Katalysator, ist der Schmelzflussgrad (MI) eines produzierten Polymers in seinem Maximalwert 500% von dem eines Polymers, der mit einem herkömmlichen Katalysator hergestellt wird und außerdem sind Katalysatoraktivität und räumliche Regelmäßigkeit gleich oder höher als beim Prozess mit einem herkömmlichen Katalysator. Damit wurde die Wirksamkeit bestätigt, dass die Katalysatoraktivität und die räumliche Regelmäßigkeit eines Polymers hohe Werte behalten und die Wasserstoffempfindlichkeit stark verbessert wird, wenn ein Katalysator der vorliegenden Erfindung zur Polymerisation von Propylen eingesetzt wird.

[0055] Beispiele der vorliegenden Erfindung werden ausführlich im Vergleich zu vergleichbaren Fällen in der folgenden Beschreibung erläutert.

<Auswertung einer Polymerisation>

[0056] Die Auswertung einer Massenpolymerisation eines Propylens basiert auf einem Katalysator zur Polymerisation von Propylen, die nach der vorliegenden Erfindung durchgeführt wurde, mit einer produzierten Menge an Polymer, bezogen auf ein Gramm der festen Katalysator-Komponente (das heißt, eine Polymerisationsaktivität, die mit 'Ergiebigkeit' bezeichnet wird) und einem Verhältnis von Menge an ungelöstem Polymer, die gemessen wurde, als das hergestellte Polymer mit einem Hochtemperatur-Extraktor Typ Soxhlet mit kochendem n-Heptan 6 Stunden lang (HI) extrahiert wurde. Die folgenden Gleichungen (4) und (5) bestimmten Ergiebigkeit und HI. Außerdem wurde der Schmelzflussgrad des produzierten Polymers (MI) und das Schüttgewicht (BD) gemessen. Das Messverfahren für MI und BD wurde in Übereinstimmung mit JIS K 7210 bzw. JIS K 6721 durchgeführt.

Ergiebigkeit (g-PP/g-cat.) = $a(g)/\text{feste Katalysator-Komponente (g)}$ (4)

HI (GW-%) = $\{b(g)/a(g)\} \times 100$ (5)

[0057] In den vorstehenden Gleichungen (4) und (5) bedeutet a das Gewicht eines hergestellten Polymers, bis die Polymerisationsreaktion abgeschlossen war und b zeigt das Gewicht von noch, durch n-Heptan, ungelöstem Polymer, als das produzierte Polymer, nach Abschluss der Polymerisation, mit kochendem n-Heptan 6 Stunden lang extrahiert wurde.

BEISPIEL 1

<Herstellung einer festen Katalysator-Komponente>

[0058] In eine 2000 ml fassende, runde, mit einem Rührgerät versehene Formflasche, deren Inhalt gründlich durch Stickstoff ersetzt wurde, werden 150 g Diethoxymagnesium und 750ml Toluol gefüllt, um eine Suspension zu erzeugen. Diese Suspension wurde dann in eine Lösung aus 450 ml Toluol und 300 ml Titantetrachlorid gegeben, die zuvor in eine 2000 ml fassende, runde, mit einem Rührgerät versehene Formflasche gefüllt wurde, deren Inhalt gründlich durch Stickstoff ersetzt worden war. Die daraus entstandene Suspension wurde dann 1 Stunde lang bei 5°C einer Reaktion unterzogen (Alterungsprozess bei niedriger Temperatur). Dieser Suspension wurden dann 22,5 ml Di-n-Butylmaleat beigegeben und die Temperatur des Reaktionssystems auf 90°C angehoben, bei der die Suspension unter ständigem Rühren einem 2-stündigen Reaktionsprozess unterworfen wurde (Erstbehandlung). Nach Beendigung der Reaktion wurde das daraus entstandene, feste Reaktionsprodukt mit 1300 ml Toluol bei 80°C viermal gewaschen (Zwischenwäsche). Danach wurde dem entstandenen, festen Reaktionsprodukt 1200 ml Toluol und 300 ml Titantetrachlorid zugefügt. Diese Mischung wurde dann bei einer Temperatur von 112°C, unter ständigem Rühren 2 Stunden lang behandelt (zweite Behandlung). Nach der zweiten Behandlung wurde eine Zwischenwäsche durchgeführt und die zweite Behandlung noch einmal wiederholt. Danach wurde das so entstandene, feste Reaktionsprodukt mit 1300 ml n-Heptan siebenmal gewaschen und durch Filtern getrennt und getrocknet, um eine feste Katalysator-Komponente (A) in Pulverform zu erzielen. Die feste Katalysator-Komponente wurde dann auf ihren Ti-Gehalt gemessen. Das Ergebnis ergab 3,74 Gew.-%.

<Herstellung eines Katalysators zur Polymerisation von Propylen, und Polymerisation>

[0059] In ein 2200 ml fassendes, mit einer Röhreinrichtung ausgerüstetes Autoklav (Druckgefäß), in dem die Luft vollständig durch Stickstoff ersetzt worden ist, wurden 0,0026 mMol der vorgenannten, festen Katalysator-Komponente, gerechnet in Form von Titanatom, 1,3 mMol Triethylaluminium und 0,13 mMol Cyclohexylmethyldimethoxysilan eingefüllt und die daraus resultierende Lösung wurde einem Rührprozess unterzogen, um einen Polymerisationskatalysator herzustellen. In den Autoklav wurden dann 2000 ml Wasserstoffgas und 1400 ml flüssiges Propylen eingefüllt. Die Mischung konnte dann bei 20°C eine 5-minütige Vorpolymerisation absolvieren und wurde dann 1 Stunde lang bei 70°C der Hauptpolymerisation unterzogen. Die Ergebnisse der Polymerisationsauswertung sind in der Tabelle 1 festgehalten.

BEISPIEL 2

<Herstellung einer festen Katalysator-Komponente>

[0060] In eine 500 ml fassende, runde, mit einem Rührgerät versehene Formflasche, deren Inhalt gründlich durch Stickstoff ersetzt wurde, werden 10 g Diethoxymagnesium und 80 ml Toluol gefüllt, um eine Suspension zu erzeugen. In diese Suspension wurden 20 ml Titantetrachlorid bei einer Temperatur von 8°C zugegeben. Dieser Suspension wurden 1,5 ml Di-n-Butylmaleat beigefügt und die Temperatur des Reaktionssystem auf 112°C erhöht, wobei die Suspension unter ständigem Rühren einer eineinhalbstündigen Reaktion unterzogen wurde. Nach Abschluss der Reaktion wurde das entstandene Produkt bei einer Temperatur von 90°C dreimal mit Toluol gewaschen und dann erneut 80 ml Toluol und 20 ml Titanchlorid dazugegeben, wonach die Mischung unter ständigem Rühren bei 100°C einer zweistündigen Reaktion unterzogen wurde. Im Anschluss wurde das entstandene, feste Reaktionsprodukt bei einer Temperatur von 40°C siebenmal mit n-Heptan gewaschen und durch Filtern getrennt und getrocknet, um eine feste Katalysator-Komponente (A) in Pulverform zu erzielen. Die feste Katalysator-Komponente wurde dann auf ihren Ti-Gehalt gemessen. Das Ergebnis ergab 4,18 Gew.-%.

<Herstellung eines Katalysators zur Polymerisation von Propylen, und Polymerisation>

[0061] Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 gewählt, um die Herstellung eines Polymerisationskatalysators und die Bewertung der Polymerisation zu erreichen, mit der Ausnahme, dass die feste Katalysator-Komponente nach dem Verfahren hergestellt wurde, wie es vorstehend beschriebenen wurde. Die Ergebnisse der Polymerisationsauswertung sind in der Tabelle 1 festgehalten.

BEISPIEL 3

[0062] Es wurde das Verfahren von Beispiel 2 genommen, um die Herstellung einer festen Katalysator-Komponente, die Herstellung eines Polymerisationskatalysators und die Bewertung der Polymerisation durchzuführen, mit der Ausnahme, dass 1,0 ml Di-n-Butylmaleat anstelle von 1,5 ml Di-n-Butylmaleat verwendet wurden. Der Ti-Gehalt der hergestellten, festen Katalysator-Komponente betrug 7,02 Gew.-%. Die Ergebnisse der Polymerisationsauswertung sind in der Tabelle 1 festgehalten.

BEISPIEL 4

[0063] Es wurde das Verfahren von Beispiel 2 genommen, um die Herstellung einer festen Katalysator-Komponente, die Herstellung eines Polymerisationskatalysators und die Bewertung der Polymerisation durchzuführen, mit der Ausnahme, dass 1,5 ml Di-n-Butylmaleat und 0,5 ml Diethylmaleat anstelle von 1,5 ml Di-n-Butylmaleat verwendet wurden. Der Ti-Gehalt der hergestellten, festen Katalysator-Komponente betrug 3,73 Gew.-%. Die Ergebnisse der Polymerisationsauswertung sind in der Tabelle 1 festgehalten.

BEISPIEL 5

<Herstellung einer festen Katalysator-Komponente>

[0064] In eine 2000 ml fassende, runde, mit einem Rührgerät versehene Formflasche, deren Inhalt gründlich durch Stickstoff ersetzt wurde, werden 150 g Diethoxymagnesium, 750ml Toluol und 22,5 ml Di-n-Butylmaleat gefüllt, um eine Suspension zu erzeugen. Diese Aufschlemmung wurde dann in eine Lösung aus 450 ml Toluol und 300 ml Titantetrachlorid gegeben, die zuvor in eine 2000 ml fassende, runde, mit einem Rührgerät versehene Formflasche gefüllt wurde, deren Inhalt gründlich durch Stickstoff ersetzt worden war. Die daraus ent-

standene Suspension wurde dann 1 Stunde lang bei 5°C einer Reaktion unterzogen (Alterungsprozess bei niedriger Temperatur). Die Temperatur des Reaktionssystems wurde auf 90°C angehoben, bei der die Suspension unter ständigem Rühren einem 2-stündigen Reaktionsprozess unterworfen wurde (Erstbehandlung). Nach Beendigung der Reaktion wurde das daraus entstandene, feste Reaktionsprodukt mit 1300 ml Toluol bei 80°C viermal gewaschen (Zwischenwäsche). Danach wird dem entstandenen, festen Reaktionsprodukt 1200 ml Toluol und 300 ml Titantetrachlorid zugefügt. Diese Mischung wurde dann bei einer Temperatur von 100°C, unter ständigem Rühren 2 Stunden lang behandelt (zweite Behandlung). Nach der zweiten Behandlung wurde eine Zwischenwäsche durchgeführt und die zweite Behandlung noch einmal wiederholt. Danach wurde das so entstandene, feste Reaktionsprodukt mit 1300 ml n-Heptan bei einer Temperatur von 40°C siebenmal gewaschen und durch Filtern getrennt und getrocknet, um eine feste Katalysator-Komponente (A) in Pulverform zu erzielen. Die feste Katalysator-Komponente wurde dann auf ihren Ti-Gehalt gemessen. Das Ergebnis ergab 3,66GW-%.

<Herstellung eines Polymerisationskatalysators und Polymerisation>

[0065] Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 gewählt, um die Herstellung eines Polymerisationskatalysators und die Polymerisation durchzuführen, mit der Ausnahme, dass die feste Katalysator-Komponente nach dem Verfahren hergestellt wurde, wie in der vorangegangenen Weise beschrieben wurde. Die Ergebnisse der Polymerisationsauswertung sind in der Tabelle 1 festgehalten.

BEISPIEL 6

[0066] Es wurde das Verfahren von Beispiel 5 verwendet, um die Herstellung einer festen Katalysator-Komponente, die Herstellung eines Polymerisationskatalysators und die Bewertung der Polymerisation durchzuführen, mit der Ausnahme, dass 1,5 h anstelle von 2,0 h für die erste Behandlungszeit, 1,0 h anstelle von 2,0 h für die zweite Behandlungszeit verwendet wurden, sowie 1,0 h anstelle von 2,0 h für die zweite Behandlungszeit, die noch einmal wiederholt wurde. Der Ti-Gehalt der hergestellten, festen Katalysator-Komponente betrug 3,054 Gew.-%. Die Ergebnisse der Auswertung der Polymerisation sind in der Tabelle 1 festgehalten.

VERGLEICHENDES BEISPIEL 1

[0067] Es wurde das Verfahren von Beispiel 2 genommen, um die Herstellung einer festen Katalysator-Komponente durchzuführen, mit der Ausnahme, dass 1,5 ml Di-n-Butylphthalat anstelle von 1,5 ml Di-n-Butylmaleat verwendet wurden. Die feste Katalysator-Komponente wurde dann auf Ti-Gehalt gemessen. Das Ergebnis betrug 2,69 Gew.-%. Es wurde das Verfahren von Beispiel 2 genommen, um die Herstellung eines Polymerisationskatalysators und die Bewertung der Polymerisation zu bewerkstelligen, mit der Ausnahme, dass die feste Katalysator-Komponente verwendet wurde, die nach dem vorangegangenen Verfahren hergestellt wurde. Die Ergebnisse der Polymerisationsauswertung sind in der Tabelle 1 festgehalten. Ein Rückgang der Wasserstoffempfindlichkeit wird durch den Schmelzflussgrad (MI) erklärt, der bei Verwendung der vorgenannten festen Katalysator-Komponente niedriger ist.

VERGLEICHENDES BEISPIEL 2

<Herstellung einer festen Katalysator-Komponente>

[0068] In eine 500 ml fassende, runde, mit einem Rührgerät versehene Formflasche, deren Inhalt gründlich durch Stickstoff ersetzt wurde, werden 10 g Diethoxymagnesium und 80 ml Toluol gefüllt, um eine Suspension zu erzeugen. In diese Suspension wurden 20 ml Titantetrachlorid zugegeben. Dann wurde die Temperatur der Suspension auf 90°C erhöht und 1,5 ml Dichlorid von Phthalat dazugegeben, wobei die Temperatur des Reaktionssystems auf 115°C erhöht und die Suspension unter ständigem Rühren einer zweistündigen Reaktion unterzogen wurde. Nach Abschluss der Reaktion wurde das entstandene Produkt bei einer Temperatur von 90°C dreimal mit Toluol gewaschen. Danach wurde dem entstandenen festen Reaktionsprodukt erneut 80 ml Toluol und 20 ml Titantetrachlorid zugegeben. Die Mischung wurde dann bei 115°C unter ständigem Rühren einer zweistündigen Reaktion unterzogen. Danach wurde das entstandene, feste Reaktionsprodukt bei einer Temperatur von 40°C siebenmal mit n-Heptan gewaschen und durch Filtern getrennt und getrocknet, um eine feste Katalysator-Komponente (A) in Pulverform zu erzielen. Die feste Katalysator-Komponente wurde dann auf ihren Ti-Gehalt gemessen. Das Ergebnis ergab 2,87 Gew.-%.

<Herstellung eines Polymerisationskatalysators und Polymerisation>

[0069] Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 gewählt, um die Herstellung eines Polymerisationskatalysators und die Polymerisation durchzuführen, mit der Ausnahme, dass die feste Katalysator-Komponente verwendet wurde, die nach dem vorangegangenen, beschriebenen Verfahren hergestellt wurde. Die Ergebnisse der Polymerisationsauswertung sind in der Tabelle 1 festgehalten und ein Rückgang der Wasserstoffempfindlichkeit wird durch den Schmelzflussgrad (MI) erklärt, der auch wie im VERGLEICHENDEN BEISPIEL 1 niedriger ist.

Tabelle 1

Nummer der Beispiele	Gehalt g-PP/g-cat.	HI Gew.-%	BD g/ml	MI g/10 min.
Beispiel 1	74,400	97.3	0.40	13
Beispiel 2	58,500	97.4	0.40	18
Beispiel 3	58,000	97.0	0.41	20
Beispiel 4	69,900	98.0	0.40	11
Beispiel 5	76,800	97.5	0.43	12
Beispiel 6	59,600	98.0	0.43	16
Vergleichs-Beispiel 1	58,900	97.7	0.40	5.9
Vergleichs-Beispiel 2	44,800	97.3	0.41	3.8

[0070] Mit den oben aufgezeigten Ergebnissen wird klargelegt, dass die feste Katalysator-Komponente mit einem besseren Gleichgewicht zwischen der Aktivität, der Wasserstoffempfindlichkeit, der räumlichen Regelmäßigkeit und dem Schüttgewicht dadurch erreicht werden kann, wenn der Diester der Maleinsäure verwendet wird mit jeweils einer geradkettigen Alkylgruppe, die eine Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 aufweist.

Industrielle Anwendbarkeit

[0071] Die feste Katalysator-Komponente und der Katalysator der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch eine hohe Aktivität und eine außerordentlich hohe Wasserstoffempfindlichkeit aus, ferner kann ein Polymer mit hohem Schmelzflussgrad, hoher räumlicher Regelmäßigkeit und hohem Schüttgewicht, bei großer Ergiebigkeit hergestellt werden, wenn der Polymerisationskatalysator der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird. Als Ergebnis hieraus ist es möglich, die Probleme des Kostenanstiegs durch erhöhten Wasserstoffverbrauch, Ausrüstungsverbesserung, etc. und einen Rückgang der Produktivität zu lösen.

Patentansprüche

1. Feste Katalysator-Komponente für die Polymerisation eines Propylens, hergestellt durch Suspendieren eines Dialkoxymagnesiums (a) in einem aromatischen Kohlenwasserstoff (d) zur Herstellung einer Suspension, zusammen bringen einer tetravalenten halogen-haltigen Titanverbindung (b) mit der Suspension und Durchführung eines Reaktionsprozesses, wobei vor oder nach dem die tetravalente halogen-enthaltende Titanverbindungen (b) in Kontakt mit der Suspension gebracht wird eine oder mehrere Arten von Diestern der Maleinsäure, die jeweils eine grade oder verzweigte Kette von Alkylgruppen mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 (c) aufweist, in Kontakt mit der Suspension gebracht wird.

2. Feste Katalysator-Komponente für die Polymerisation eines Propylens nach Anspruch 1, wobei zumindest eine Art des Diesters der Maleinsäure (c) ein Diester der Maleinsäure ist, die eine grad-kettige Alkylgruppe aufweist mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5, wobei der Gehalt an Diester der Maleinsäure, die eine grad-ket-

tige Alkylgruppe aufweist mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 mindestens 50 Gw.-% des Gesamtgehaltes an verwendeten Diestern der Maleinsäure beträgt.

3. Feste Katalysator-Komponente für die Polymerisation eines Propylens nach Anspruch 1, wobei zumindest eine Art des Diesters der Maleinsäure (c) eine Kombination ist von zumindest einer Gruppe ausgewählt aus einem Diester der Maleinsäure mit einer grad-kettigen Alkylgruppe und einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 und einem Diester der Maleinsäure mit einer gradkettigen oder verzweigten Kette von Alkylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einem Gehalt an zumindest einer Gruppe von Diestern der Maleinsäure, die jeweils eine grad-kettige Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5 aufweist, von zumindest 50 Gw.-% des Gesamtgehaltes an Diestern der verwendeten Maleinsäure.

4. Feste Katalysator-Komponente für die Polymerisation eines Propylens nach Anspruch 1, wobei zumindest einer Art des Diesters eine Maleinsäure (c) ein Di-n-butyl Maleat und der Gehalt des Di-n-butyl Maleat zumindest 50 Gw.-% der Gesamtmenge an Diester der verwendeten Maleinsäure ist.

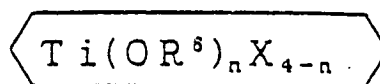
5. Feste Katalysator-Komponente für die Polymerisation eines Propylens nach Anspruch 1, wobei zumindest eine Art des Diesters der Maleinsäure (c) eine Kombination von zumindest einer Art ist, die aus einem Di-n-butyl Maleat und einem Diester der Maleinsäure ausgewählt wurde, die eine gradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe hat mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 8 und einem Gehalt an Di-n-butyl Maleat von mindestens 50 Gw.-% der Gesamtmenge an Diester der verwendeten Maleinsäure.

6. Fester Katalysator für die Polymerisation eines Propylens enthaltend: (A) eine feste Katalysator-Komponente wie im Anspruch 1 definiert; (B) eine organische Aluminium-Verbindung nach der allgemeine Formel (1): $R^1_q AlQ_{3-p}$ wobei R^1 einer Alkylgruppe entspricht, die eine Kohlenstoffzahl von 1 bis 4 aufweist; Q entspricht einem Wasserstoff- oder Halogenatom; und p entspricht einer Realzahl größer als 0 bis einschließlich 3; und (C) entspricht einer organischen Siliciumverbindung nach der allgemeiner Formel (2): $R^2_q Si(OR^3)_{4-q}$ wobei R^2 gleich oder ungleich sein kann und einer Alkylgruppe entspricht, die eine Kohlenstoffzahl von 1 bis 12 aufweist, Cycloalkyl, Phenyl, Vinyl, Allyl oder Aralkyl-Gruppe; R^3 kann gleich oder ungleich sein und entspricht einer Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 4, Cycloalkyl, Phenyl, Vinyl, Allyl oder Aralkyl-Gruppe; und q entspricht der Zahl 0 oder einer ganzen Zahl zwischen 1 und 3.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1

(A) Übergangsmetall-Komponente



$$0 \leq n \leq 3$$

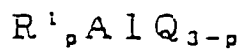
Dialkoxymagnesium

Diester der Maleinsäure mit
jeweils einer Alkylgruppe mit
einer Kohlenstoffzahl von 2-8

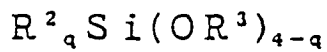
Kontakt

Propylen

(B) Organische Metall-Komponente



$$0 < p \leq 3$$



$$0 \leq q \leq 3$$