



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 14 369 B4** 2005.08.25

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 14 369.6**
(22) Anmeldetag: **28.03.2003**
(43) Offenlegungstag: **14.10.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **25.08.2005**

(51) Int Cl.7: **C08F 4/02**
C08F 4/76, C08F 4/44, C08F 4/78,
C08F 10/02

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

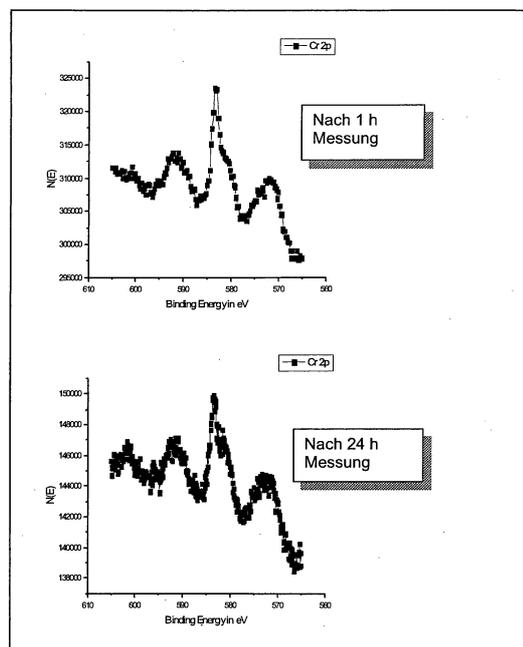
(71) Patentinhaber:
**Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 39106
Magdeburg, DE**

(72) Erfinder:
**Alandjyska, Maia, Dipl.-Chem., 39104 Magdeburg,
DE; Edelmann, Frank Thomas,
Prof.Dr.rer.nat.habil, 39114 Magdeburg, DE; Mörl,
Lothar, Prof.Dr.-Ing.habil. Dr.h.c., 39291
Hohenwarthe, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 198 33 170 A1
DE 198 31 804 A1
DE 197 20 980 A1
DE 43 23 192 A1
DE 698 01 299 T2
DE 692 32 176 T2

(54) Bezeichnung: **Polymerisationskatalysatoren auf Porenbetonbasis, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Porenbetonmaterialien zum Zweck der Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß Chromocenderivate auf Porenbetonmaterialien als Träger aufgebracht werden, wobei die Chromocenderivate ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Chromocen und ringsubstituierten Derivaten des Chromocens besteht, und die Porenbetonmaterialien aus der Porenbetonproduktion stammen und als Hauptbestandteile synthetischen 1,13-nm Tobermorit und Quarz umfassen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Polymerisationskatalysatoren auf Porenbetonbasis sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Stand der Technik

[0002] Die Polymerisation von Olefinen ist eine industriell außerordentlich bedeutende Reaktion, die durch unterschiedliche Metallverbindungen katalysiert wird. Schon Mitte der 50er Jahre des 20. Jahrhunderts wurde die Niederdruckpolymerisation von Ethylen mit metallorganischen Mischkatalysatoren auf der Basis von $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ beschrieben (vgl. K. Ziegler et al., *Angew. Chem.* 1955, 67, 614-636; G. Natta, *Angew. Chem.* 1956, 68, 393-424).

[0003] Ebenfalls gut bekannt aus dem Stand der Technik ist die Trägerung von Organometallverbindungen, wie beispielsweise Metallocenderivaten, zum Zwecke der Heterogenisierung. Diese Verfahren sind beispielsweise in I. M. Campbell, *Catalysis of Surfaces*, Chapman and Hall, London – New York, 1988, genau beschrieben.

[0004] Übergangsmetalloxide von Chrom und Titan auf verschiedenen Trägermaterialien haben hohe Aktivitäten für die Ethylenpolymerisation zu linearen Ketten (HDPE, = "high density polyethylene", Dichte 0,94-0,97 g/cm³). Die Prozesse arbeiten bei einem relativ niedrigen Ethylenruck (20-30 bar) und Temperaturen von 130-150°C (Lösungspolymerisation) bzw. 80-100°C (Suspensions- und Gasphasenpolymerisation).

[0005] Technisch besonders wichtig sind für diese Polymerisationsverfahren die SiO_2 -fixierten Chromkatalysatoren, die sogenannten Phillips-Katalysatoren. Die Darstellung der Phillips-Katalysatoren erfolgt durch Tränken von amorphem Silicagel (auch Al_2O_3 oder Alumosilicate) mit Chromaten oder Chrom(VI)oxid bis zu einer Metallbeladung von 1% (vgl. A. Clark, *Olefin Polymerisation on Supported Chromium Oxide Catalysts*, Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, 1969, S. 145-173). Durch Reaktion der Oberflächen-Silanolgruppen mit den Chromaten entstehen dabei disperse Monoschichten von Chromat- und Dichromat-Estern. Weiterhin ist es möglich, die auf SiO_2 geträgerten Chromate durch Reduktion mittels CO, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen oder Olefinen bei höheren Temperaturen in eine aktive Form zu überführen, bei der koordinativ ungesättigte Oberflächenverbindungen mit Chrom(II) und Chrom(III) vorliegen (vgl. D. D. Beck, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 1981, 68, 121-131). Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Polymerisationskatalysatoren dieses Typs sind veröffentlicht in: H. L. Krauss et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1965, 338, 121-123; H. L. Krauss et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, 366, 34-42 sowie 280-290; H. L. Krauss et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1972, 392, 258-270; R. Fiedorow et al. *J. Catal.* 1990, 121, 183-195; D. L. Myers, H. J. Lunsford, *J. Catal.* 1985, 92, 260-271; und B. Rebenstoff, *J. Catal.* 1989, 117, 71-77.

[0006] Als Weiterentwicklung der Phillips-Katalysatoren wurden in den 70er Jahren verschiedene Versuche unternommen, Organochromverbindungen auf Silicagel zu tragem. Von Karol et al. wurde die Herstellung und Testung von geträgerten Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Chromocen (= $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), Bis(triphenylsilyl)chromat, Bis(indenyl)chrom und Bis(flourenyl)chrom beschrieben (*J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit.* 1973, 11, 413-424; ebenda 1974, 12, 1549-1558; ebenda 1975, 13, 1607-1617; ebenda 1978, 16, 771-778). Bei der Trägerung auf SiO_2 kann das Chromocen an einzelnen Si-OH-Gruppen reagieren (Gleichung 1):



und/oder an benachbarten Si-OH-Gruppen (Gleichung 2):



[0007] Ein Nachteil der Verfahren aus dem Stand der Technik ist der, daß die Oberfläche des normalerweise verwendeten Silicagels sauren Charakter hat. Dies führt dazu, daß sich viele der verwendeten Organometallverbindungen in unkontrollierter Weise zersetzen und undefinierte und/oder schwer charakterisierbare Oberflächenverbindungen bilden. Im Falle der sauren Metalloxide ist dagegen die Bindung an die ebenfalls saure SiO_2 -Oberfläche nur relativ schwach, was zu niedrigen Metallbeladungen führt. Coluccia et al. beschrieben 1993 einen Versuch, diesen Nachteil durch Verwendung von basischem Magnesiumoxid als Trägermaterial für Chromocen zu überwinden (vgl. *Spectrochimica Acta* 1993, 49, 1235-1245). Es wurde aber keine chemische Adsorption des Chromocens auf den aktiven Zentren des Magnesiumoxids wie beim SiO_2 oder Al_2O_3 gefunden. Aus diesem Grunde ist das Magnesiumoxid nicht als Trägermaterial für Polymerisationskatalysatoren ge-

eignet.

[0008] Das die Erfindung betreffende Fachgebiet ist auch Gegenstand zahlreicher Patentpublikationen. So beschreibt die DE 43 23 192 A1 ein Verfahren zur Herstellung von Polyalk-1-enen durch Polymerisation von Alk-1-enen mit Hilfe eines auf einem anorganischen Träger absorbierten Bis-(cyclopentadienyle 1)chrom (II). Die Polymerisation wird in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung mit einem Metall der I. bis III. Hauptgruppe durchgeführt. Als Trägermaterialien dienen Metalloxide, wie Oxide aus Si, Al oder Zr, wobei jedoch Siliziumoxid oder Mischoxide von Aluminium und Silizium bevorzugt eingesetzt werden. Der mittlere Porendurchmesser des Trägermaterials variiert hierbei in einem Bereich von 1 bis 100 nm.

[0009] Die DE 198 33 170 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines metallischen Trägerkatalysators, wobei der eingesetzte Katalysator eine Metallocenverbindung ist, die auf einer anorganischen Verbindung aufgebracht ist. Als Trägermaterialien werden Oxide von Al, Si, Ti oder deren Mischoxide genannt, sowie die aus DE 197 20 980 A1 bekannten Träger. Aus der DE 197 20 980 A1 sind Träger bestehend aus u.a. einem Schichtsilikat und SiO₂ bekannt. Diese Zusammensetzung entspricht den anmeldungsgemäßen Porenbetonmaterial, da unter die Bezeichnung Schichtsilikat Tobermorit fällt und unter SiO₂ auch Qual zu verstehen ist.

[0010] Die DE 692 32 176 T2 offenbart einen Katalysator für die Olefinpolymerisation, der eine metallocenartige Übergangsmetallverbindung, einen Träger und eine organische Aluminiumverbindung aufweist. Bei dem Träger handelt es sich um Silikate, Diatomeenerde oder Zeolithe. Sie können einzeln oder als eine Mischung von zwei oder mehr von ihnen eingesetzt werden. Bspw. werden u.a. Calciumsilikat, Orthoclas oder Albit genannt.

[0011] Die DE 698 01 299 T2 beschreibt Phyllosilikat-geträgerte Katalysatoren für die Olefinpolymerisation. Es werden Metallocene auf Mischungen von Phyllosilikaten geträgert und die DE 198 31 804 A1 beschreibt heterogene Katalysatorsysteme mit Kaolin für die Olefinpolymerisation.

[0012] Um die genannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden, haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung umfangreiche Untersuchungen durchgeführt und gefunden, daß sich Porenbetonmaterialien als neuartiges Trägermaterial für die Herstellung von Polymerisationskatalysatoren auf Chromocenbasis eignen. Dies hat zur Verwirklichung der vorliegenden Erfindung geführt. Porenbetonmaterialien bestehen im wesentlichen aus Tobermorit, Quarz, Calcit, Dolomit, Albit, Caolinit, Biotit und Orthoklas, wobei die Hauptbestandteile Tobermorit und Quarz umfassen. Sie fallen in Granulat- oder Pulverform in großen Mengen bei der Formung und Bearbeitung von Bauelementen aus Porenbeton an, und es besteht ein großer Bedarf an neuartigen Verwendungsmöglichkeiten für dieses Material. Als industrielles Abfallprodukt wären Porenbetonmaterialien ein außerordentlich kostengünstiges Trägermaterial für neuartige Katalysatoren. Die Verwendung von Porenbetonmaterialien als Träger für Polymerisationskatalysatoren wurde im Stand der Technik bisher nicht beschrieben. Lediglich das US-Patent Nr. 4 224 292 beschreibt die Verwendung von Kupfer- und Eisenkatalysatoren auf hydratisierten Calciumsilicaten, einschließlich Tobermorit, zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden. Diese Publikation offenbart jedoch weder die Verwendung von Porenbetonmaterialien als Trägermaterial für Katalysatoren, noch deren Verwendung bei der Olefinpolymerisation.

Aufgabenstellung

[0013] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisationskatalysatoren mit einem Trägermaterial auf der Basis von Porenbetonmaterialien zur Verfügung zu stellen.

[0014] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen zur Verfügung zu stellen, worin Polymerisationskatalysatoren mit einem Trägermaterial auf der Basis von Porenbetonmaterialien verwendet werden.

BESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0015] [Fig. 1](#) ist ein Diagramm, in dem die Ergebnisse von ESKA-Messungen an einem erfindungsgemäßen Chromocenkatalysator auf Porenbetonbasis dargestellt sind.

[0016] [Fig. 2](#) zeigt die IR-Spektren der Proben 1-3 der Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonbasis.

[0017] [Fig. 3](#) zeigt die IR-Spektren der Proben 4-6 der Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonbasis.

[0018] [Fig. 4](#) zeigt die NIR-Spektren der Proben 4, 5 und 6 der Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonbasis.

[0019] [Fig. 5](#) zeigt die NIR-Spektren der Proben 7, 8 und 9 der Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonbasis.

[0020] [Fig. 6-Fig. 8](#) zeigen REM-Aufnahmen der Polyethylenprodukte, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Chromkatalysatoren hergestellt wurden.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0021] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben umfangreiche Untersuchungen zur Trägerung von Chromocenderivaten durchgeführt, und dabei festgestellt, daß sich Porenbetonmaterialien als neuartige, äußerst preisgünstige Trägermaterialien für Polymerisationskatalysatoren eignen. Die vorliegende Erfindung stellt somit ein Verfahren zur Herstellung von Chromocenkatalysatoren auf der Basis von Porenbetonmaterialien zur Verfügung. Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart der Chromocenkatalysatoren auf der Basis von Porenbeton zur Verfügung.

[0022] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung werden Porenbetonmaterialien als Katalysatorträger verwendet. Porenbetonmaterialien sind aus der Porenbetonproduktion in großen Menge als industrielle Abfallprodukte erhältlich. Sie fallen in Pulver- oder Granulatform beim Sägen, Schneiden oder Bearbeiten von Bauelementen aus Porenbeton an. Erfindungsgemäße Porenbetonmaterialien können als Bestandteile synthetischen 1,13-nm Tobermorit, Quarz, Calcit, Dolomit, Albit, Caolinit, Biotit und Orthoklas umfassen, wobei die Hauptbestandteile 1,13-nm Tobermorit und Quarz sind.

[0023] Die prozentuale Zusammensetzung der Porenbetonmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders eingeschränkt.

[0024] Die Korngröße der Porenbetonmaterialien, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Chromocenkatalysatoren verwendet werden, ist nicht besonders eingeschränkt, liegt aber im allgemeinen in einem Bereich von 1 µm bis 10 mm, vorzugsweise in einem Bereich von 45 µm bis 2 mm, und noch bevorzugter in einem Bereich von 45 µm bis 800 µm. Porenbetonmaterialien mit einem weiten Korngrößenbereich können leicht durch Sieben in einzelne Fraktionen mit den gewünschten Korngrößenbereichen aufgeteilt werden. Es wurde festgestellt, daß Porenbetonpartikel mit sehr kleinen Korngrößen (< 45 µm) einen stärker basischen Oberflächencharakter aufweisen als Porenbetonpartikel mit mittleren Korngrößen im Bereich von etwa 0,500 bis 0,710 mm. Dies kann bei der Auswahl geeigneter Korngrößenfraktionen für die nachfolgende Tauchimprägnierung eine Rolle spielen.

[0025] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Chromocenkatalysatoren auf der Basis von Porenbetonmaterialien erfolgt durch Aufbringen geeigneter Chromocenderivate auf das Porenbeton-Trägermaterial. Geeignete Chromocenderivate umfassen im weitesten Sinne Sandwichkomplexe des Typs



worin C_5R_5 einen unsubstituierten oder substituierten Cyclopentadienyl-Liganden, einen unsubstituierten oder substituierten Indenyl-Liganden, oder einen unsubstituierten oder unsubstituierten Fluorenyl-Liganden darstellt, die jeweils gleich oder verschieden sein können. Darüber hinaus kann $(\text{C}_5\text{R}_5)_2$ auch für einen ansa-Bis(cyclopentadienyl)-Liganden stehen. Bevorzugte Beispiele für C_5R_5 umfassen Cyclopentadienyl, Methylcyclopentadienyl, 1,3-Di-tert-butylcyclopentadienyl, 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl, Tetramethylcyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Indenyl und Fluorenyl, wobei Cyclopentadienyl und Pentamethylcyclopentadienyl besonders bevorzugt sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung umfaßt das Chromocen derivat $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

[0026] Weitere geeignete Chromocenderivate sind Komplexe des Typs



worin C_5R_5 einen unsubstituierten oder substituierten Cyclopentadienyl-Liganden, einen unsubstituierten oder substituierten Indenyl-Liganden, oder einen unsubstituierten oder unsubstituierten Fluorenyl-Liganden darstellt, die jeweils gleich oder verschieden sein können, X einen neutralen oder anionischen Liganden darstellt,

der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ethern, Halogenid-Liganden, Amid-Liganden, Imid-Liganden und Alkoxid-Liganden besteht, und n gleich 1 oder 2 ist. Bevorzugte Beispiele für C_5R_5 umfassen Cyclopentadienyl, Methylcyclopentadienyl, 1,3-Di-tert-butylcyclopentadienyl, 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl, Tetramethylcyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Indenyl und Fluorenyl, wobei Cyclopentadienyl und Pentamethylcyclopentadienyl besonders bevorzugt sind. Darüber hinaus kann $(C_5R_5)_2$ auch für einen ansa-Bis(cyclopentadienyl)-Liganden stehen.

[0027] Die Trägerung der Chromocenderivate auf den Porenbetonmaterialien kann durch bekannte Verfahren wie beispielsweise Tauchimprägnierung oder Sprühimprägnierung erfolgen. Diese Verfahren sind aus dem Stand der Technik gut bekannt und beispielsweise in J. Hagen, Technische Katalyse, VCH, Weinheim, 1996; L. Mörl et al. Chem.-Ing.-Techn. 1998, 70, 1107-1108; L. Mörl et al. Chem. Eng. Proc. 1999, 38, 635-663; und L. Mörl et al. Chem.-Ing.-Techn. 1999, 71, 963-964 veröffentlicht. Unter diesen Verfahren ist die Tauchimprägnierung besonders bevorzugt. Im Falle der Trägerung von Porenbetonmaterialien mit Chromocen erfolgte die Herstellung der Katalysatoren in drei Schritten: Trägervorbehandlung, Dotierung und Trocknen unter Vakuum. Zuerst wurde der Träger durch Calcinieren bei höheren Temperaturen und Trocknen unter Vakuum und/oder Stickstoff mehrere Stunden lang vorbehandelt. Es wurden die Korngrößen $< 45 \mu\text{m}$ und $500\text{-}710 \mu\text{m}$ des Porenbetonmaterials für die Tauchimprägnierung verwendet. Für die Tauchimprägnierung wurden Lösungen von Chromocen in einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Toluol verwendet. Zum vorbehandelten Porenbetonmaterial wurden unter Rühren Chromocencösungen unterschiedlicher Konzentration zugegeben und 1 bis 2 Stunden durch Schütteln homogenisiert. Die Änderung der roten Lösungsfarbe zu blaßgelb bis farblos zeigte das Ende der Tauchimprägnierung an. Schließlich wurde das Gemisch unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit und zusätzlich noch eine Stunde lang getrocknet.

[0028] Wie oben erwähnt, ist es ein wesentlicher Nachteil der geträgerten Katalysatoren aus dem Stand der Technik, daß sich viele der verwendeten Organometallverbindungen auf sauren Trägermaterialien in unkontrollierter Weise zersetzen und undefinierte und/oder schwer charakterisierbare Oberflächenverbindungen bilden. Es wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, um die Oxidationszahl der Oberflächen-Chromverbindungen bei den Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern zu bestimmen. Untersuchungen der Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonbasis mittels EPR-, ESKA- und IR-Methoden zeigten, daß auf den basischen Porenbetonmaterialien die Trägerung einheitlicher verläuft und im wesentlichen zu Chrom(III)-Spezies auf der Oberfläche führt. Die graue bis grüne Farbe der hergestellten Chromocenkatalysatoren ist bereits ein deutliches Zeichen für das Vorliegen von Chrom(III)-Spezies auf der Katalysatoroberfläche.

[0029] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es, Olefine in Gegenwart der erfindungsgemäßen Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern zu polymerisieren. Beispielhafte Olefine umfassen aliphatische und aromatisch-aliphatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 35 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Olefine können ausgewählt sein aus der Gruppe, die aus Ethylen, 1-Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen und Styrol bestehen. Besonders bevorzugt ist Ethylen.

[0030] Die Polymerisationsreaktionen können nach geeigneten Verfahren durchgeführt werden, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Bevorzugt sind Lösungs- bzw. Suspensionspolymerisationen, bei denen die Katalysatoren in geeigneten organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Toluol oder Dichlormethan suspendiert werden und anschließend mit dem Olefin zur Reaktion gebracht werden. Der Polymerisationsdruck sowie die Polymerisationstemperatur sind nicht besonders eingeschränkt.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform kann Ethylen in Gegenwart von Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern gemäß der vorliegenden Erfindung zu Polyethylen polymerisiert werden. Es wurde festgestellt, daß Chromocenkatalysatoren mit Chromgehalten von mehr als 0,4 Gew.-% vergleichbare Aktivitäten zeigen wie bekannte Phillips-Katalysatoren. Der extrem niedrige Preis für die erfindungsgemäßen Porenbeton-Trägermaterialien ist jedoch ein wesentlicher Vorteil gegenüber bekannten Katalysatoren auf SiO_2 -Basis. Ein weiterer Vorteil im Falle der Chromocenkatalysatoren ist die im wesentlichen definierte Bildung von katalytisch aktiven Chrom(III)-Oberflächenspezies.

[0032] Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es ist davon auszugehen, daß diese Ausführungsbeispiele nur veranschaulichenden Charakter haben und die Erfindung in keiner Weise einschränken sollen. Für den Fachmann auf dem Gebiet der Katalyse ist offensichtlich, daß verschiedene Modifikationen und Ergänzungen durchgeführt werden können, ohne vom Wesen der Erfindung abzuweichen.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Ausführungsbeispiel 1

[0033] Herstellung der erfindungsgemäßen Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern Die Tauchimprägnierung der Porenbetonproben mit Chromocenlösung wurde in Schlenkgefäßen unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungen von Chromocen in Toluol in Konzentrationen von 0,055; 0,056; 0,11 und 0,18 mol/l wurden in Schlenkgefäßen in einer Trockenbox hergestellt. Porenbetonproben einer bestimmten Korngröße wurden durch Evakuieren (Proben Nr. 1-3) oder durch Erwärmen auf 500-700 °C über 2 h, Fluidisieren in Stickstoff und anschließendes Evakuieren (Proben Nr. 4-10) von Feuchtigkeits- und Sauerstoffresten befreit. Die so vorbereiteten Trägerproben wurden etwa 1 bis 3 Stunden lang mit Chromocenlösungen unterschiedlicher Konzentration imprägniert. Anschließend wurden die überstehenden Lösungen abdekantiert; die Katalysatoren wurden unter Vakuum getrocknet und abschließend in Schlenkgefäßen in der Trockenbox aufbewahrt. Die Einzelheiten der Tauchimprägnierungsversuche 1-10, die Ergebnisse der Metallbeladung und die Farbe der erhaltenen Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern sind in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1

Kat. Nr.	Träger	Chromocen-konzentration in Toluol	Cr-Gehalt [Massen-%]	Farbe
1	PB, 3g, evakuiert	0,056 mol/l	1,7	olivgrün
2	PB, 3g, evakuiert	0,11 mol/l	2	olivgrün
3	PB, 3g, evakuiert	0,18 mol/l	4,3	olivgrün
4	PB (500-710 μm) 6g 2h/500 °C/24h N ₂ , suspendiert in 50 ml <i>n</i> -Hexan	10 ml 0,055 mmol/l	0,3	grün
5	PB (500-710 μm) 0,5g 2h/500 °C/24h N ₂	1 ml 0,055 mmol/l	0,4	grün
6	PB (500-710 μm) 1g 2h/500 °C/24h N ₂	2 ml 0,055 mmol/l	0,4	grün
7	PB (500-710 μm) 2g 2h/500 °C/24h N ₂ , suspendiert in 30 ml <i>n</i> -Hexan	20 ml 0,055 mmol/l	1,97	grau
8	PB (45 μm) 10g 3h/700 °C/13h N ₂ , suspendiert in 100 ml <i>n</i> -Hexan	20 ml 0,055 mmol/l	0,6	hellgrau
9	PB (500-710 μm) 10g 1h/500 °C/24h N ₂	2x25 ml 0,055 mmol/l	0,8	olivgrün
10	PB (500-710 μm) 10g 1h/500 °C/24h N ₂	2x25 ml 0,055 mmol/l	0,92	olivgrün

Vergleichsbeispiel 1

[0034] In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde auch ein Chromocenkatalysator auf Porenbetonbasis mit einem Cr-Gehalt von < 0,3 Massen-% hergestellt (Kat. Nr. 11).

Vergleichsbeispiel 2

[0035] In gleicher Weise wie im Beispiel 1 wurde auch ein SiO₂-geträgerter Chromocenkatalysator hergestellt (Kat. Nr. 12). Die Eigenschaften sind in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Proben-Nr.	Träger	Chromocen-konzentration in Toluol	Cr-Gehalt [Massen-%]	Farbe
12	SiO ₂ (100 µm) 8g, 3h/700 °C/13h N ₂ , suspendiert in 100 ml <i>n</i> -Hexan	20 ml 0,055 mol/l	0,5	schwarz

Ausführungsbeispiel 2

EPR-Messungen an den erfindungsgemäßen Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern

[0036] Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der EPR-Messungen an Porenbeton-geträgerten Chromocenkatalysatoren. Die Ergebnisse zeigen, daß die Chromspezies auf der Oberfläche der Porenbetonmaterialien im wesentlichen in der Oxidationsstufe +3 vorliegen.

TABELLE 3

Kat. Nr.	Cr (E) (Gew.-%)	BPP (mT)	g1	g2	Oxidationsstufe
1	1,7	-	2,2	-	+3
4	0,3	120	2,20	-	+3
10	0,92	140	2,05 1,92	1,97	+3 (+5)
11	< 0,3	-	2,01 1,994	-	+3 (+1, +5)
13	0,55	60	2,009	-	+3
14	0,79	-	2,04	-	+3

Ausführungsbeispiel 3

ESKA-Messungen an den erfindungsgemäßen Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern

[0037] Auch durch ESKA-Untersuchungen an den Porenbeton-geträgerten Chromocenkatalysatoren wurde hauptsächlich dreiwertige Chromspezies auf der Oberfläche nachgewiesen. In [Fig. 1](#) sind die Ergebnisse der ESKA-Messungen der Proben 2 und 3 gezeigt. Unter den Meßbedingungen (Meßzeit 1 h und 24h) wurden keine Änderungen auf der Katalysatoroberfläche im Bezug auf den 2p-Chromübergang beobachtet, und es wurden auch keine anderen Chrom-Spezies nachgewiesen.

Ausführungsbeispiel 4

IR-spektroskopische Untersuchung der erfindungsgemäßen Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern

[0038] Die IR-Spektren wurden an Chromocen-Porenbetonkatalysator/KBr-Preßlingen (Gew.-Verhältnis 1:200) aufgenommen. Die IR-Spektren von Chromocen-Porenbetonkatalysatoren sind in den [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) gezeigt.

[0039] Im Ergebnis zeigen die Katalysatoren mit höherer Chromocenbeladung Banden bei 800, 988, 1200, 1440, 2922 und 2961 cm⁻¹. Die Banden bei 800 und 988 cm⁻¹ können dem π(C-H)-System zugeordnet werden.

Weitere Banden bei 1230 und 1260 cm^{-1} entsprechen der Deformationsschwingung der C-H-Bindung und die Bande bei 1440 cm^{-1} der Valenzschwingung der C-C-Bindung. Die Valenzschwingung der C-H-Bindung liefert Banden bei 2922 und 2961 cm^{-1} . Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß im wesentlichen oberflächenintegriertes Chromocen vorliegt und nicht CpCr/Cr-Spezies, wie es der Fall bei Chromocenkatalysatoren auf SiO_2 -Basis ist.

Ausführungsbeispiel 5

NIR-spektroskopische Untersuchung der erfindungsgemäßen Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern

[0040] Weiterhin wurden erfindungsgemäße Chromocenkatalysatoren auf Porenbetonträgern auch durch IR-Spektren im Bereich von 4000-7000 cm^{-1} charakterisiert. Die NIR-Spektren von Chromocen-Porenbetonkatalysatoren sind in den [Fig. 4](#) und [Fig. 5](#) gezeigt.

[0041] Im Ergebnis zeigen die NIR-Spektren mehrere Banden zwischen 4200 und 4700 cm^{-1} , deren Intensität vom Chromocengehalt abhängig ist. Diese Banden beweisen eine Wechselwirkung zwischen dem Chromocen und den basischen OH-Gruppen des Porenbetonmaterials.

Ausführungsbeispiel 6

Polymerisation von Ethylen in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren

[0042] Der Katalysator wurde in einem Glasreaktor im Lösungsmittel suspendiert. Anschließend wurden 15 ml des Co-Katalysators Methylalumoxan (MAO) zugegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches zum Sieden wurde bei Normaldruck Ethylen eingeleitet. Die Polymerisation startete nach einer Induktionsphase von etwa 15 min. Das gebildete Polymer konnte sehr leicht von der Katalysatormasse abgetrennt werden. Im Ergebnis zeigten die erfindungsgemäßen Chromocenkatalysatoren eine vergleichbare Aktivität wie die handelsüblichen Phillips-Katalysatoren. Das gebildete Polyethylen wurde mittels IR- und XRD-Verfahren sowie mikroskopisch untersucht. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten die für Polyethylen charakteristischen Banden bei 600vs, 800sh, 900sh, 110vs, 1400 vw, 1470vw, 1630 s, 2820vs, 2850vw und 3300vs cm^{-1} . Die XRD-Analyse zeigte, daß die erhaltenen Polyethylenprodukte amorph waren. REM-Aufnahmen zeigten, daß die Polyethylenprodukte eine faden- bis schwammartige Struktur aufwiesen ([Fig. 6-Fig. 8](#)).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Porenbetonmaterialien zum Zweck der Polymerisation von Olefinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Chromocenderivate auf Porenbetonmaterialien als Träger aufgebracht werden, wobei die Chromocenderivate ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Chromocen und ringsubstituierten Derivaten des Chromocens besteht, und die Porenbetonmaterialien aus der Porenbetonproduktion stammen und als Hauptbestandteile synthetischen 1,13-nm Tobermorit und Quarz umfassen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Porenbetonmaterialien durch Tauchimprägnierung hergestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Korngrößen in einem Bereich von 1 μm bis 10 mm liegen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Korngrößen in einem Bereich von 45 μm bis 2 mm liegen.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Korngrößen in einem Bereich von 45 μm bis 800 μm liegen.

6. Polymerisationskatalysatoren erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart der Polymerisationskatalysatoren auf Porenbetonbasis gemäß Anspruch 6.

8. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 7, wobei MAO als Co-Katalysator verwendet wird.

9. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen nach den Ansprüchen 7 oder 8, worin das Olefin Ethylen ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

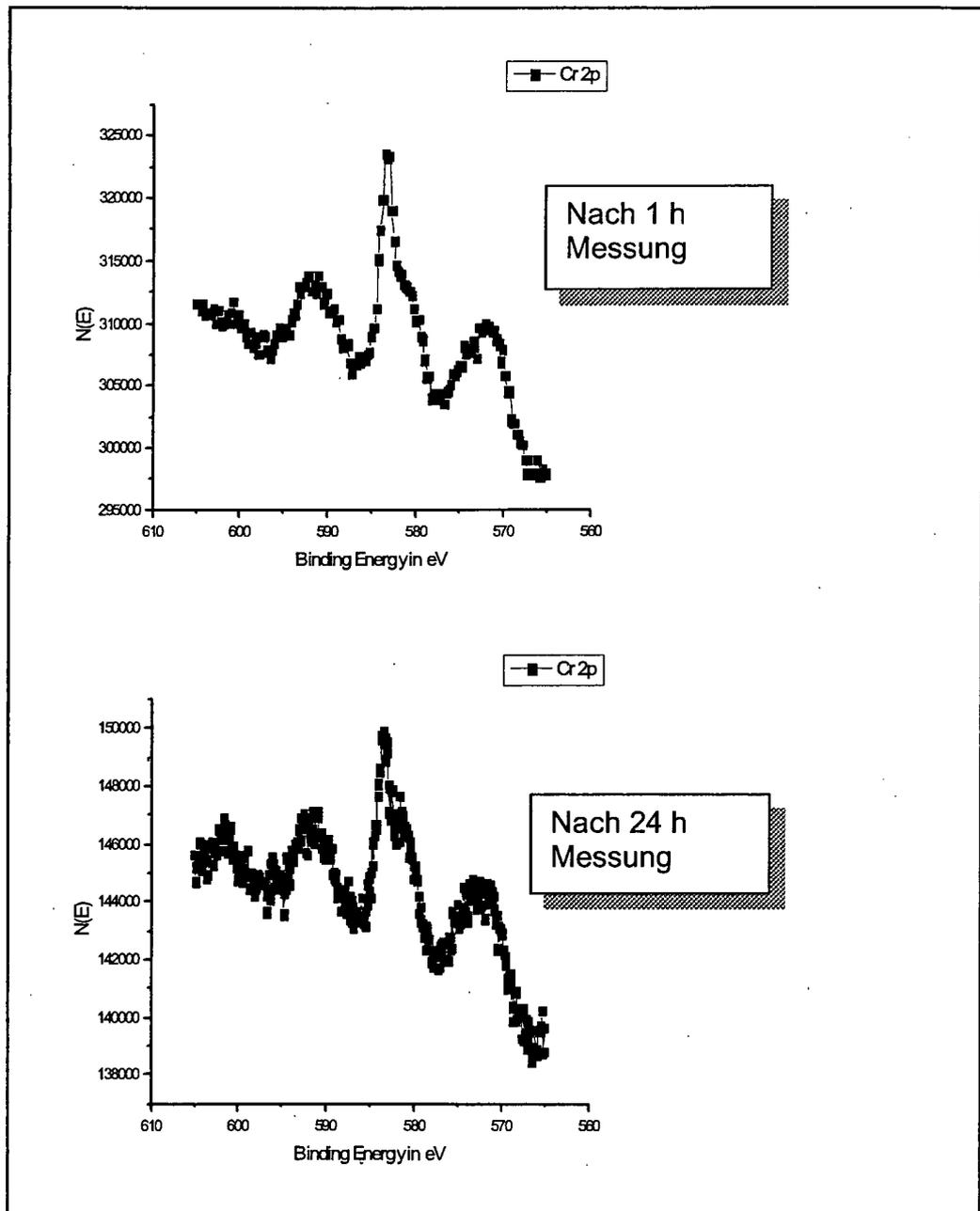


Fig. 1

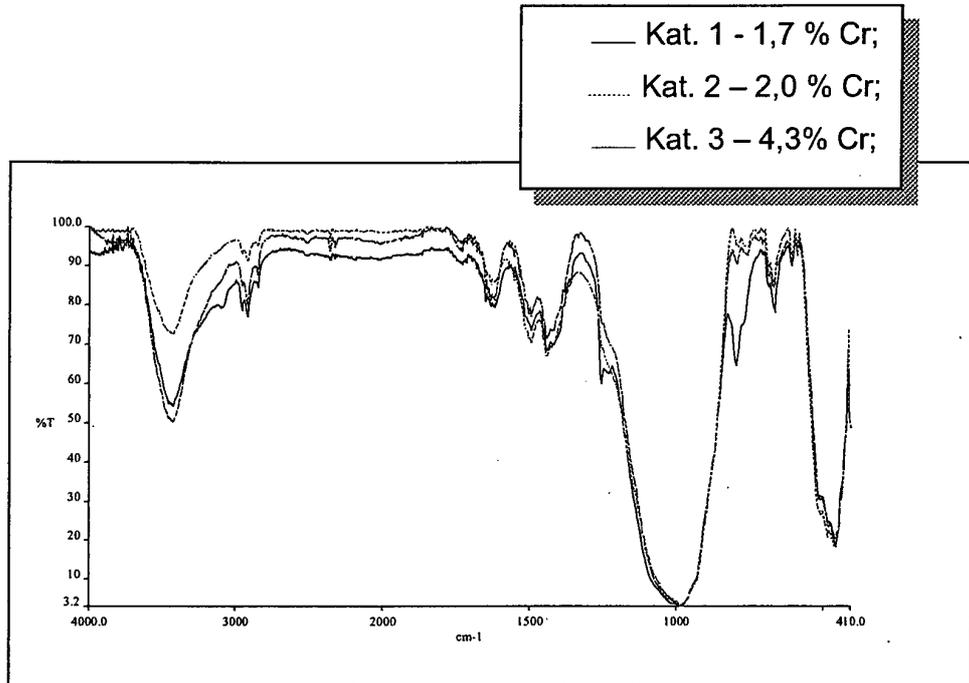


Fig. 2

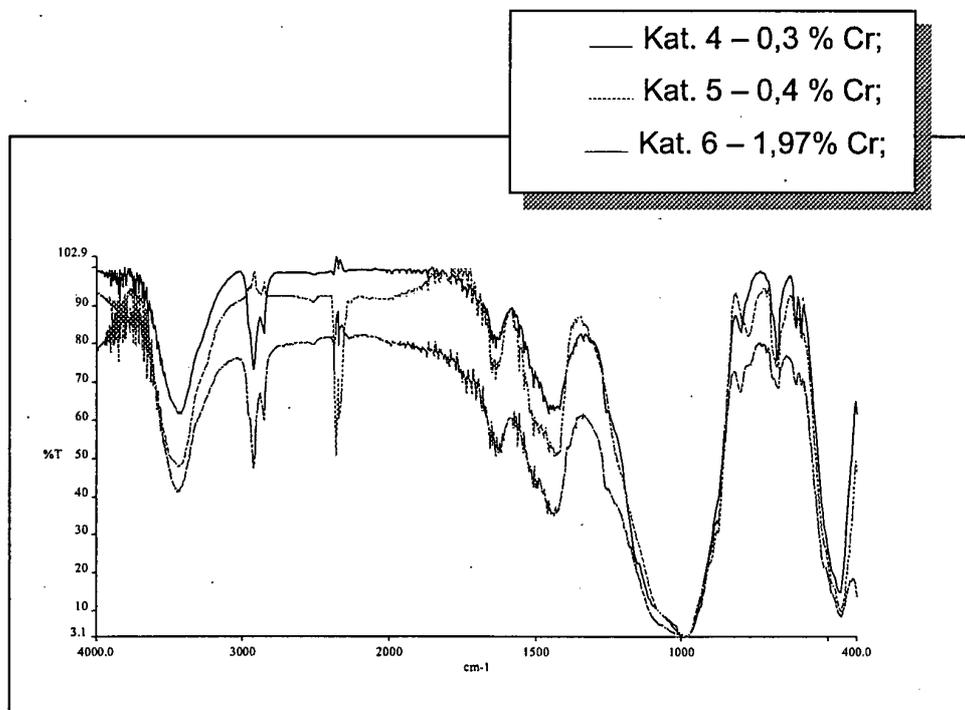


Fig. 3

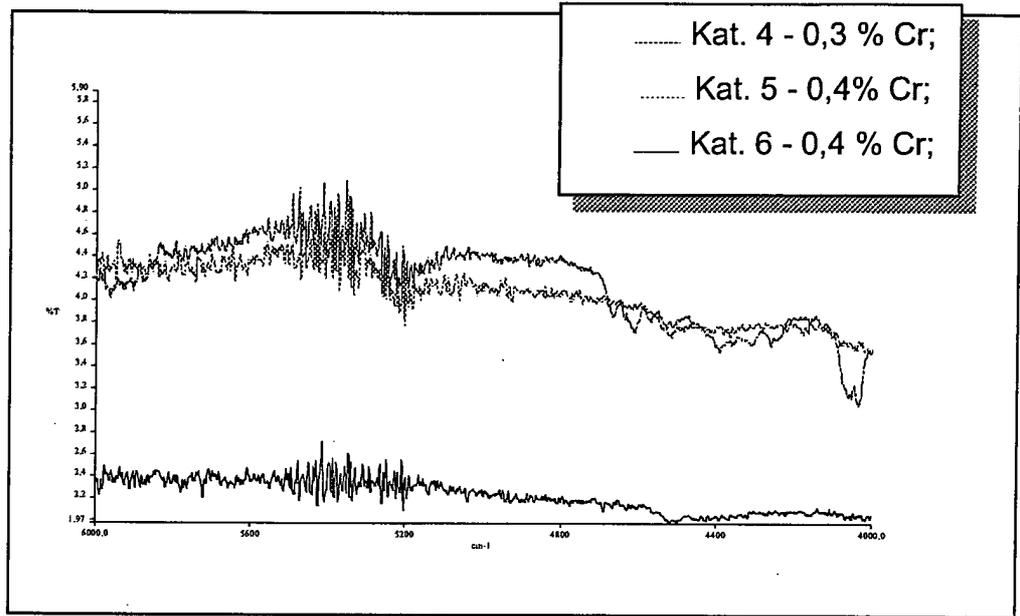


Fig. 4

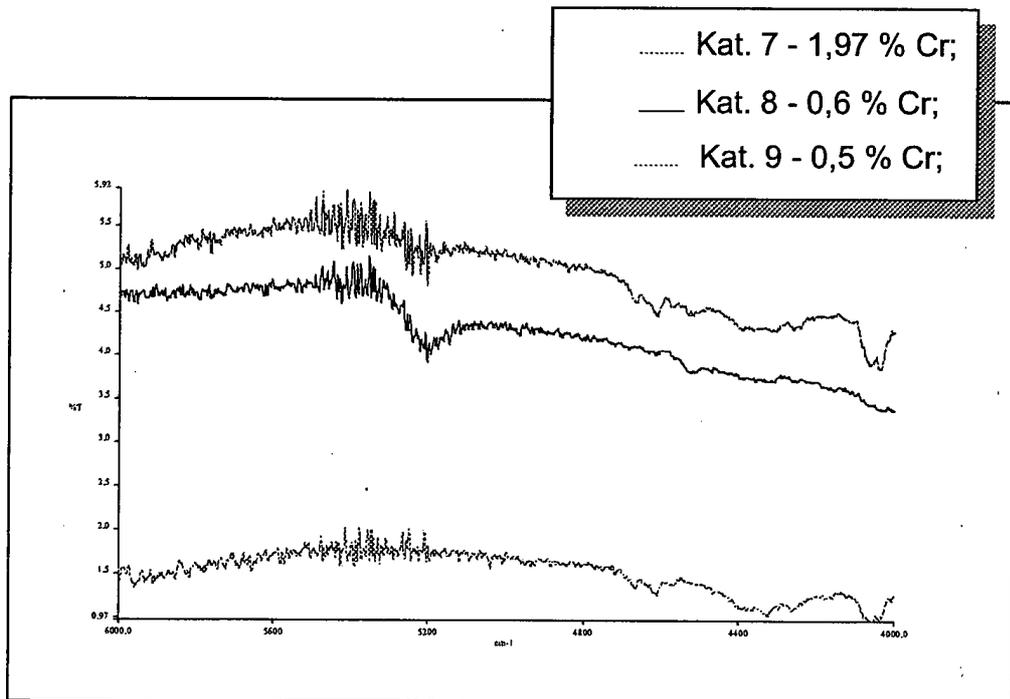


Fig. 5

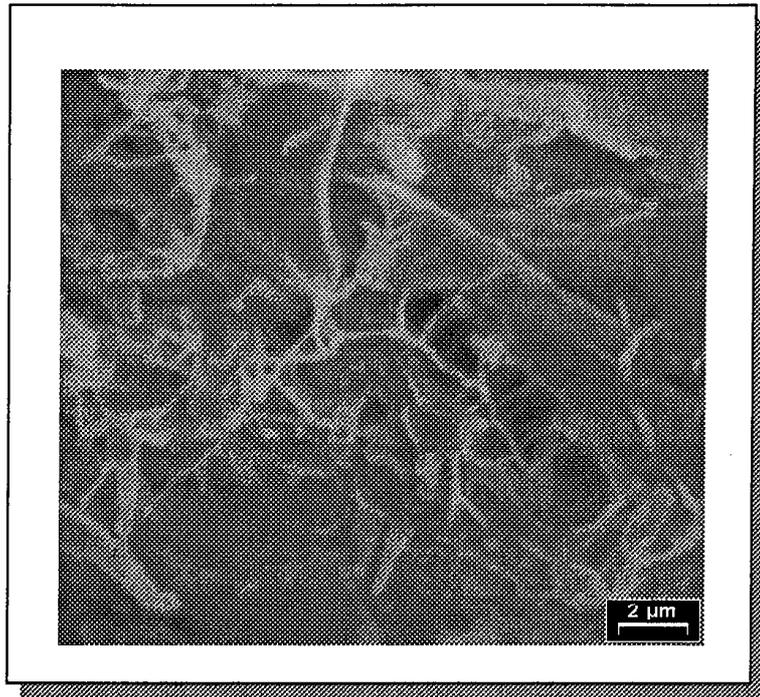


Fig. 6 REM-Aufnahme einer Polymerprobe

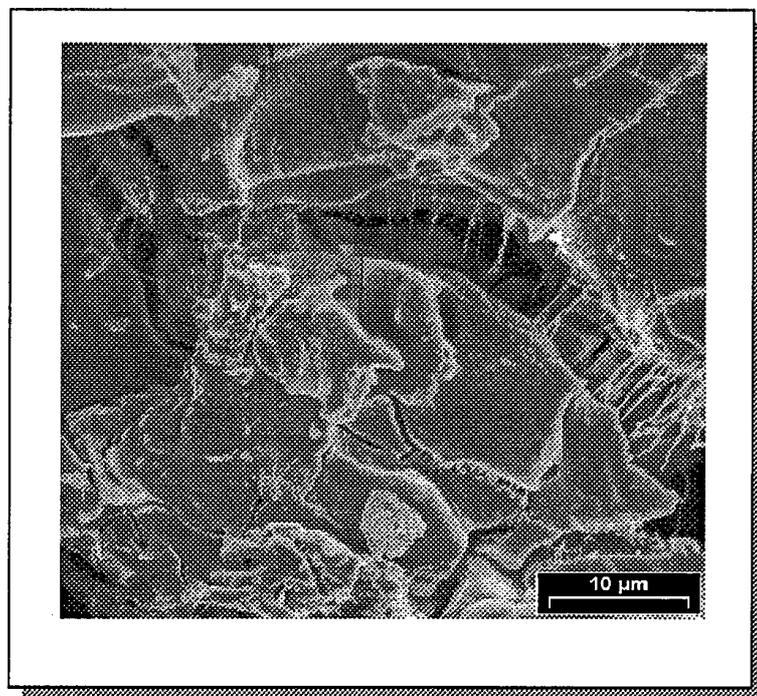


Fig. 7 REM-Aufnahme einer Polymerprobe

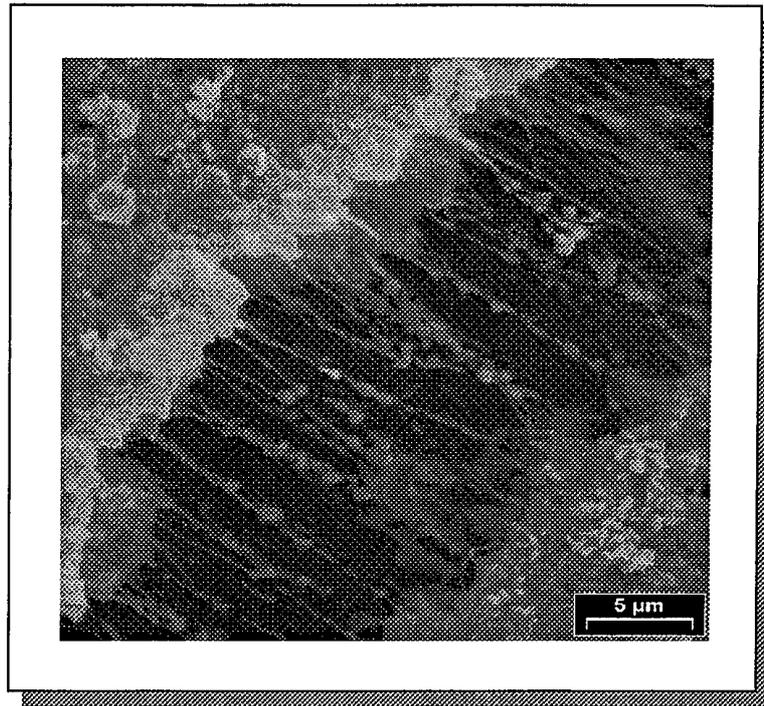


Fig. 8 REM-Aufnahme einer Porenbetonprobe mit Polymer