



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 060 T2 2004.09.16**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 114 070 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 060.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/KR00/00580**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 937 346.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/75197**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.09.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 10/00**
C08F 4/655, C08F 4/654

(30) Unionspriorität:

9920656	04.06.1999	KR
2000007342	16.02.2000	KR

(73) Patentinhaber:

LG Chemical Ltd., Seoul/Soul, KR

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**CHOI, Hong-Ki, Yeosoo-city 555-805, KR; YOON,
Joo-Kee, Yeosoo-city 555-805, KR; PARK,
Churl-Young, Yeosoo-city 555-805, KR; OH,
Jae-Seung, Taejeon-city 305-340, KR**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFIN-POLYMERISATIONSKATALYSATOREN**

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**(a) Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren, insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren, bei denen die Aktivitäten während der Polyolefinpolymerisation überlegen sind, die mittleren Teilchengrößen von herzustellenden Polymeren groß sind, Polymere mit unerwünscht feinen Teilchen (Teilchen mit Durchmessern von weniger als 100 µm) in merklich geringerer Menge entstehen und Polymere, die einen weiten Bereich von Schmelzflussverhältnissen von 21,6 kg zu 2,16 kg zeigen, hergestellt werden können.

(b) Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Die Größen von Polymeren, die unter Verwendung von Ziegler-Katalysatoren polymerisiert wurden, werden durch die Größen der allgemein verwendeten Katalysatoren beeinflusst. Technologien, die die Größen und Teilchenverteilungen von Ziegler-Katalysatoren während der Katalysatorherstellung steuern, sind wegen dieses Replikationsphänomens wichtige Schlüssel für die Herstellung von Polymeren mit wünschenswerten Teilchengrößen.

[0003] Bei der Polyolefinpolymerisation unter Verwendung von vorhandenen inhomogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren, die im Allgemeinen hergestellt werden, indem man Magnesiumchlorid mit Ethanol vorbehandelt und mit Titanchlorid in Kontakt bringt und eine aluminiumorganische Verbindung hinzufügt, besteht ein Verfahren zur Verbesserung der Teilchenformen von Ziegler-Polymerisationskatalysatoren darin, die Katalysatorträger zu ersetzen, wobei Siliciumoxid und Aluminiumoxid Träger sind, die häufig verwendet werden.

[0004] Diese Träger weisen jedoch die folgenden Mängel auf. Erstens steigen die Katalysatorherstellungskosten, wenn es notwendig ist, Katalysatorgifte, die Feuchtigkeit, die von diesen Trägern adsorbiert wird, zu entfernen, indem man sie bei hoher Temperatur calciniert. Zweitens können die Polymerteilchengrößen reduziert werden, da Träger mit großen Poren leicht brechen können, so dass feine Teilchen von unerwünschten Katalysatoren entstehen können, da es zum Brechen kommt, wenn sie als Katalysatorträger verwendet werden. Weiterhin haben diese Oxidträger den Nachteil, die Katalysatoraktivitäten zu reduzieren, da sie Eigenschaften haben, bei denen Katalysatorgifte, wie Feuchtigkeit und Sauerstoff, sehr schnell adsorbiert werden.

[0005] Weiterhin weisen Polymere, die hergestellt werden, wenn Polyolefin unter Verwendung von vorhandenen Katalysatoren polymerisiert wird, viele feine Teilchen auf, und diese Polymere mit vielen feinen Teilchen verursachen beim Betrieb der Polyolefin-Polymerisationsverfahren die folgenden Probleme: Die Wahrscheinlichkeit ist sehr hoch, dass kleine Löcher, die für die Wirbelbett-Trocknungsausrüstung angebracht sind, durch die feinen Teilchen verstopft werden können, wenn durch ein Aufschlammungsverfahren erhaltene Polymere mit einem Trockner des Wirbelschichttyps getrocknet werden; die Übertragungskapazität ist verschlechtert, wenn Stickstoffgas eingeblasen wird, um die getrockneten Polymerteilchen in einen Trichter zu übertragen, usw.; und die Fähigkeit, Polymere in einen Extruder zu infundieren, wird insofern reduziert, als die Extrusionsaustragsvolumina pro Stunde geringer sind, wenn die Polymerteilchen groß sind.

[0006] Aus diesen Gründen wurden viele Technologien für die Steuerung der Katalysatorgrößen veröffentlicht, und diese Technologien bestehen häufig aus verschiedenen Verfahren zur Behandlung von Trägern, und eine Technologie von diesen, bei der Träger in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und umkristallisiert werden, ist in vielen Literaturdokumenten offenbart.

[0007] Wenn man diese Technologien überblickt, findet man, dass der einfache Typ des Ziegler-Katalysators sehr geringe Aktivitäten hat und Schwierigkeiten bei der Steuerung der Polymerformen aufweist, auch wenn er gebildet wird, indem man Magnesiumchlorid und Titanchlorid miteinander in Kontakt bringt. Zwar gibt es ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Vorbehandeln von Magnesiumchlorid mit Ethanol und In-Kontakt-Bringen mit Titanchlorid und Hinzufügen von aluminiumorganischen Verbindungen, wie Diethylaluminiumchlorid usw., zu dem Gemisch, um diese Mängel auszugleichen, doch gibt es bei diesem Verfahren die Probleme, dass die Teilchenverteilungen der erzeugten Polymere nicht gleichmäßig sind und unerwünschte feine Teilchen von weniger als 100 µm in großen Mengen vorhanden sind, wenn die Aktivitäten des hergestellten Katalysators hoch sind.

[0008] In der Praxis werden häufig geeignete Lösungsmittel, wie Alkohol, Aldehyd, Amin usw., verwendet, da einer der am häufigsten verwendeten Träger, Magnesiumchlorid, hohe Löslichkeiten in diesen Lösungsmitteln aufweist. Wenn Alkohole mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, darunter insbesondere Octanole, zusammen mit Kohlenwasserstoffen wie Decan, Kerosin, Hexan usw. verwendet werden, löst sich Magnesium bei einer hohen Temperatur von über 100 °C vollständig auf, so dass Magnesiumverbindungen im Zustand einer homogenen Lösung existieren und selbst bei Raumtemperatur nicht wieder ausfallen. Feste Katalysatoren können durch verschiedene Behandlungsverfahren aus diesen Typen von homogener Lösung hergestellt werden. Titan-Feststoffverbindungen können am leichtesten erhalten werden, indem man diese homogene Lösung mit

Halogenidverbindungen des vierwertigen Titans, wie Titantrichlorid, in Kontakt bringt. Dieses Verfahren hat die Vorteile, dass sich die Katalysatoren leicht herstellen lassen, die Aktivitäten überlegen sind, die relativen Dichten des Polymers sehr hoch sind und die Teilchenverteilungen sehr gleichmäßig sind, da Katalysatoren des Feststofftyps gebildet werden können, indem man die Lösungstemperatur senkt oder Nicht-Lösungsmittel hinzufügt, so dass der Umkristallisationsvorgang weggelassen werden kann, und indem man homogene Lösungen von flüssigphasigen Magnesiumverbindungen direkt mit Titanhalogenidverbindungen umsetzt.

[0009] Katalysatoren, die nach dem obigen Verfahren hergestellt werden, werden hergestellt, indem man eine homogene Magnesiumlösung bei einer tiefen Temperatur, zum Beispiel -20°C , langsam zu einer Titantrichloridverbindung gibt. Polymere, bei denen die mittleren Teilchengrößen groß sind und die Menge der unerwünschten feinen Teilchen daher kleiner ist, bei denen die Katalysatoraktivitäten überlegen sind, die relativen Dichten sehr hoch sind und die Schmelzflussverhältnisse hoch sind, können hergestellt werden. Die mittleren Teilchengrößen von Polymeren werden jedoch merklich gesenkt, der Gehalt an unerwünschten feinen Teilchen wird stark erhöht, und die relativen Dichten der Polymere werden stark gesenkt, wenn eine homogene Magnesiumlösung bei der Herstellung der Katalysatoren bei einer relativ hohen Temperatur, wie Raumtemperatur, zu einer Titantrichloridverbindung gegeben wird. Katalysatoren, bei denen die mittleren Teilchengrößen groß sind, die Menge der unerwünschten feinen Teilchen kleiner ist, die Polymeraktivitäten und die relativen Dichten hoch sind, wie bei Katalysatoren, die hergestellt werden, indem man eine homogene Magnesiumlösung bei tiefer Temperatur zu einer Titantrichloridverbindung gibt, können auch bei einer relativ hohen Temperatur, wie Raumtemperatur, hergestellt werden, wenn Titantrichlorid langsam zu einer homogenen Magnesiumlösung gegeben wird, indem man die Reihenfolge der Reaktanten ändert oder welche hinzufügt, wobei Katalysatoren in dem obigen Herstellungsverfahren hergestellt werden. Die Schmelzflussverhältnisse der Polymere sind jedoch stark reduziert.

[0010] Daher können mit Katalysatoren, die bei Raumtemperatur hergestellt werden, aufgrund der sehr gleichmäßigen Polymerteilchenverteilung und der leichten Steuerung der Katalysorteilchengrößen während der Katalysatorherstellung Polymere mit verschiedenen Teilchenverteilungen sowie Polymere mit einer kleineren Menge von unerwünschten feinen Teilchen hergestellt werden. Das Herstellungsverfahren für Titankatalysatoren zum Polymerisieren von Polyolefin, bei dem Polymere mit hohen Katalysatoraktivitäten, relativen Dichten und Schmelzflussverhältnisse (21,4 kg/2,14 kg) erhalten werden, wird bei der Polyolefinpolymerisation benötigt, auf die diese Katalysatoren angewendet werden.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0011] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren bereitzustellen, bei dem Polymere mit überlegenen Olefinpolymerisationsaktivitäten, großen mittleren Teilchengrößen, merklich kleineren Mengen an unerwünschten feinen Teilchen und einem weiten Bereich der Schmelzflussverhältnisse hergestellt werden können, um die obigen Probleme zu lösen.

[0012] Weiterhin besteht ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation bereitzustellen, bei dem mit Katalysorteilchen, die durch In-Kontakt-Bringen einer homogenen Lösung von Magnesiumverbindungen mit einer Halogenidverbindung des vierwertigen Titans selbst bei einer relativ hohen Temperatur von über Raumtemperatur (25°C) hergestellt werden, Polymere, die aufgrund der gleichmäßigen Polymerteilchenverteilung und der leichten Steuerung der Katalysorteilchengrößen verschiedene Teilchenverteilungen haben, Polymere, die eine kleinere Menge an unerwünschten feinen Teilchen aufweisen, sowie Polymere, die sehr hohe Katalysatoraktivitäten, relative Dichten und Schmelzflussverhältnisse haben, hergestellt werden können, wobei die obigen Probleme der herkömmlichen Technologie berücksichtigt werden.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0013] In der folgenden detaillierten Beschreibung wurden nur die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung gezeigt und beschrieben, einfach zur Veranschaulichung des besten Modus zur Ausführung der Erfindung, die von den Erfindern in Betracht gezogen wird. Man wird sich darüber im Klaren sein, dass die Erfindung in verschiedenerlei offensichtlicher Hinsicht modifiziert werden kann, ohne von der Erfindung abzuweichen. Dementsprechend ist die Beschreibung nur als illustrativ und nicht als restriktiv anzusehen.

[0014] Um die obigen Ziele zu erreichen, stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren bereit, das die folgenden Schritte umfasst:

- a) Herstellen einer homogenen Magnesiumlösung durch Erhitzen von Magnesiumverbindungen, Alkoholen mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen und einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen auf eine Temperatur von 110 bis 130°C ;
- b) Herstellen von Magnesiumniederschlägen durch anschließendes Hinzufügen eines Alkohols, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tertiärem Buta-

- nol oder einem Gemisch davon besteht, zu der in Schritt a) hergestellten homogenen Lösung;
- c) Hinzufügen einer ersten organischen Aluminiumverbindung oder eines Alkylmagnesiumhalogenids zu den in Schritt b) hergestellten Magnesiumniederschlägen bei einer Temperatur von 25 bis 45 °C;
- d) Hinzufügen einer Titanverbindung zu Magnesiumniederschlägen, die Schritt c) durchlaufen haben, bei einer Temperatur von 60 bis 100 °C;
- e) Hinzufügen von zweiten organischen Aluminiumverbindungen oder Elektronendonoren zu den Magnesiumniederschlägen, die Schritt d) durchlaufen haben; und
- f) Filtern, Waschen und Trocknen der Magnesiumniederschlagslösung, die Schritt e) durchlaufen hat.

[0015] Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation bereit, das die folgenden Schritte umfasst:

- a) Herstellen einer homogenen Lösung durch Rühren von:
 - i) Magnesiumverbindungen;
 - ii) Alkoholen mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen; und
 - iii) Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln;
- b) Herstellen eines Gemischs durch Hinzufügen von Alkoholen mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen zu der in Schritt a) hergestellten homogenen Lösung; und
- c) In-Kontakt-Bringen des in Schritt b) erhaltenen Gemischs mit einer Titanhalogenidverbindung.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung der Titankatalysatoren die folgenden Schritte:

- a) Herstellen einer homogenen Magnesiumchloridlösung durch Hinzufügen von 2-Ethylhexylalkohol und Hexan zu Magnesiumchlorid, Rühren und Auflösen bei einer Temperatur von 100 bis 150 °C;
- b) Herstellen eines Gemischs durch Hinzufügen von Ethanol und Methanol zu der homogenen Magnesiumchloridlösung von Schritt a); und
- c) In-Kontakt-Bringen des Gemischs von Schritt b) mit Titantetrachlorid bei einer Temperatur von 10 bis 50 °C.

[0017] Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung Katalysatoren des Feststofftyps zum Polymerisieren von Polyolefinen bereit, die nach dem obigen Herstellungsverfahren hergestellt wurden.

[0018] Die vorliegende Erfindung wird im Einzelnen wie folgt beschrieben.

[0019] Ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren ergibt Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung mit hohen Polyolefinpolymerisationsaktivitäten, großen mittleren Teilchengrößen, einer merklich geringeren Menge an feinen Teilchen und einem weiten Bereich von Schmelzflussverhältnissen. Es umfasst die Schritte des Hinzufügens von Lösungsmitteln, in denen gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen allein oder als Gemisch mit Magnesiumverbindungen und Alkoholen mit vorzugsweise 5 bis 10 Kohlenstoffatomen verwendet werden, und des Erhitzens, so dass eine homogene Lösung entsteht. In diesem Fall kann eine homogene Lösung hergestellt werden, da sich Magnesiumchlorid leicht bei hoher Temperatur auflöst, wenn ein Gemisch von Alkoholen mit langen Alkylgruppen, wie Hexanol usw., und gesättigten Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln, wie Decan, verwendet wird.

[0020] Wenn Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tertiäres Butanol oder ein Gemisch davon in der richtigen Reihenfolge zu der oben hergestellten homogenen Lösung gegeben werden, entstehen Magnesiumkomplexe einer Form, bei der Methanol oder Ethanol usw. mit kurzen Alkylgruppen durch Alkohole mit langen Alkylgruppen, wie Hexanol und Heptanol usw., ersetzt sind, da die kurzen Alkylgruppen größere Koordinationskräfte gegenüber Magnesiumchlorid haben, und diese Magnesiumkomplexe lassen sich wegen des Löslichkeitsunterschieds zwischen den Verbindungen mit den langen Alkylgruppen und den Verbindungen mit den kurzen Alkylgruppen leichter ausfällen.

[0021] Zu diesen Magnesiumverbindungen gehören als nichtreduktive Magnesiumverbindungen: Magnesiumhalogenide, wie Magnesiumchlorid, Magnesiumfluorid, Magnesiumiodid usw., Alkoxy-magnesiumhalogenide, wie Methoxymagnesiumchlorid, Ethoxymagnesiumchlorid usw., Alkoxy-magnesium-Verbindungen, wie Ethoxymagnesium, n-Propoxymagnesium, Butoxymagnesium, 2-Ethylhexoxymagnesium usw., Aryloxymagnesium-Verbindungen, wie Phenoxymagnesium usw., oder Magnesiumcarboxylat, wie Magnesiumlaurat, Magnesiumstearat usw., aber vorzugsweise Magnesiumhalogenide und Alkoxy-magnesiumhalogenide und besonders bevorzugt Magnesiumchlorid und Ethoxymagnesium.

[0022] Das obige Herstellungsverfahren wird im Einzelnen wie folgt beschrieben.

[0023] Die Temperatur wird auf zwischen 110 und 130 °C, vorzugsweise auf 120 °C, erhöht, während man rührt und nachdem man 0,5 bis 50 g einer Magnesiumverbindung, 2,5 bis 250 ml Alkohol mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und 10 bis 1000 ml gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen in einen Kolben gegeben hat. Nach der Herstellung einer homogenen Lösung durch Rühren und Aufrechterhalten der Temperatur während etwa einer Stunde wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Zugabe von

5 bis 500 ml gesättigten Kohlenwasserstoffen zu der Lösung und etwa 10 Minuten Rühren werden 0,43 bis 43 ml Methanol hinzugefügt und etwa 10 Minuten lang gerührt. Nach der Zugabe von 0,62 bis 62 ml Ethanol zu dieser Lösung und 24 Stunden Rühren bilden sich Magnesiumkomplex-Niederschläge [A].

[0024] Nachdem die oben hergestellte Lösung mit dem Niederschlag [A] erhitzt und gerührt wurde, während man eine Temperatur von 25 bis 45 °C aufrechterhielt, wurden weiterhin 15,4 bis 1540 ml einer 1 M Konzentration einer ersten organischen Aluminiumverbindung oder eines Alkylmagnesiumhalogenids hinzugefügt und zwei Stunden lang mit dieser Lösung umgesetzt, so dass Alkohol aus den Magnesiumniederschlägen entfernt wird. Nach der Zugabe aller ersten organischen Aluminiumverbindungen zu der Lösung, wobei etwa eine Stunde lang weitergerührt wird, werden 10 bis 1000 ml Titanverbindungen während einer Stunde hinzugefügt, und dann wird die Temperatur zwei Stunden lang auf zwischen 60 und 100 °C, vorzugsweise 80 °C, erhöht, und während dieser Zeit werden feste Katalysatoren hergestellt, indem man die Lösung rührt.

[0025] Katalysatoren werden hergestellt, indem man die oben hergestellten festen Katalysatoren filtrierte und mehrmals mit Heptan und Hexan bei 80 °C wusch, bis keine Titanverbindungen mehr in den festen Katalysatoren nachzuweisen sind, und ein Teil der hergestellten Katalysatoren wird entnommen, um die Katalysatorbestandteile zu analysieren. Falls erforderlich, werden zweite organische Aluminiumverbindungen oder Elektronendonoren zu den hergestellten Festphasenkatalysatoren gegeben, wodurch Katalysatorbestandteile hergestellt werden, die für die Polyolefinpolymerisation geeignet sind, um die Katalysatoraktivitäten, -selektivitäten usw. zu verbessern.

[0026] Eine Verbindung, die durch die folgende chemische Formel 1 oder chemische Formel 2 dargestellt ist und eine oder mehrere kovalente Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen aufweist, kann als die obige erste organische Aluminiumverbindung verwendet werden: $R^1_m Al(OR^2)_n H_p X_q$, wobei R^1 und R^2 , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, sind, X ein Halogenatom ist, $0 < m \leq 3$ ist, $0 \leq n < 3$ ist, $0 \leq p < 3$ ist, $0 \leq q < 3$ ist und $m+n+p+q = 3$ ist.

[0027] Zu den Aluminiumverbindungen der obigen chemischen Formel 1 gehören: Trialkylaluminiumverbindungen, wie Triethylaluminium, Tributylaluminium usw.; Trialkenylaluminiumverbindungen, wie Triisoprenylaluminium usw.; Dialkylaluminiumalkoxide, wie Diethylaluminiummethoxid, Dibutylaluminiumbutoxid usw.; Alkylaluminiumsesquialkoxide, wie Ethylaluminiumsesquithoxid, Butylaluminiumsesquibutoxid usw.; partiell alkoxylierte Alkylaluminiumverbindungen mit mittleren Zusammensetzungen, die durch $R^{1,2,5} Al(OR^2)_{0,5}$ dargestellt werden, usw.; Dialkylaluminiumhalogenide, wie Diethylaluminiumchlorid, Dibutylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid usw.; Alkylaluminiumsesquihalogenide, wie Ethylaluminiumsesquichlorid, Butylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquibromid usw.; partiell halogenierte Alkylaluminiumverbindungen, wie Ethylaluminiumdichlorid, Propylaluminiumdichlorid, Butylaluminiumdibromid, Alkylaluminiumdihalogenid usw.; andere partiell hydrierte Alkylaluminiumverbindungen oder Ethylaluminiummethoxychloride, wie Ethylaluminiumdihydrid, Propylaluminiumdihydrid, Alkylaluminiumdihydrid usw.; oder partiell alkoxylierte und halogenierte Alkylaluminiumverbindungen, wie Butylaluminiumbutoxychlorid, Ethylaluminiummethoxybromid usw. $M^1 AlR^1_4$, wobei $M^1 = Li, Na$ oder K ist und R^1 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ist.

[0028] $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(CH_3)_4$ usw. und vorzugsweise Trialkylaluminium oder Dialkylaluminiumhalogenid können als Verbindung der obigen chemischen Formel 2 verwendet werden.

[0029] Das obige Alkylmagnesiumhalogenid ist eine Verbindung, die durch die folgende chemische Formel 3 dargestellt wird: $RMgX$ wobei R eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und X ein Halogenatom ist. Ein wünschenswertes Alkylmagnesiumhalogenid ist Ethylmagnesiumchlorid oder Butylmagnesiumbromid.

[0030] Eine Titanverbindung, die bei der Herstellung der obigen Katalysatoren verwendet wird, ist eine Verbindung, die durch die folgende chemische Formel 4 dargestellt wird: $Ti(OR^1)_a(R^2)_bX_c$ wobei R^1 und R^2 Kohlenwasserstoffgruppen sind, X ein Halogenatom ist, $a+b+c = 4$ ist, $a \geq 0$ ist, $b \geq 0$ ist und $c \geq 0$ ist.

[0031] Zu den Titanverbindungen gehören: Titanetrahalogenide, wie $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 usw., Titantrihalogenide, wie $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(OC_3H_7)Cl_3$, $Ti(OCH_3)Cl_3$ usw., Titan-dihalogenide, wie $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ usw., Titanmonohalogenide, wie $Ti(OCH_3)_3Cl$ usw., und Tetraalkoxytitanverbindungen, wie $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$ usw., aber vorzugsweise halogenierte Verbindungen, besonders bevorzugt tetrahalogenierte Verbindungen und am meisten bevorzugt Titan-tetrachlorid. Diese Verbindungen können vor der Verwendung in Kohlenwasserstoffverbindungen, halogenierten Kohlenwasserstoffverbindungen usw. verdünnt werden.

[0032] Die zweiten organischen Aluminiumverbindungen sind dieselben wie die ersten organischen Aluminiumverbindungen und umfassen vorzugsweise Trialkylaluminium und besonders bevorzugt Triethylaluminium.

[0033] Bei den oben verwendeten Elektronendonoren handelt es sich um Verbindungen, die durch die folgende chemische Formel 5 dargestellt werden, oder Phthalsäureanhydrid: R^1COOR^2 , $R^3OO-C_6H_4-COOR^4$, wobei R^1 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist und R^2 , R^3 und R^4 Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff sind. Zu den Elektronendonoren gehören vorzugsweise C_6H_5-COOH , $C_6H_5-COOC_2H_5$, C_2H_5COOCH , $C_2H_5COOC_2H_5$,

$C_2H_5OOC-C_6H_4-COOCH_3$ usw.

[0034] Katalysatoren, die durch das obige Verfahren hergestellt werden, werden bei der Polyolefinpolymerisation verwendet. Folglich haben die Katalysatoren hohe Wirkungen auf die Polyolefinpolymerisation, und unter Verwendung der Katalysatoren hergestellte Polymere haben große mittlere Teilchengrößen, merklich kleinere Mengen an feinen Teilchen und einen weiten Bereich von Schmelzflussverhältnissen.

[0035] Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Titanverbindungen durch In-Kontakt-Bringen einer homogenen Lösung einer Magnesiumverbindung mit einer Halogenidverbindung des vierwertigen Titans bereit, d.h. ein Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation, wobei ein Alkohol mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen zu einer homogenen Magnesiumlösung gegeben wird und die Magnesiumkonzentration des Gemischs sowie, falls notwendig, die Temperatur des Anfangskontakts mit den Titanhalogenidverbindungen so gesteuert werden, dass Titankatalysatoren hergestellt werden, auch wenn man Magnesiumverbindungen bei einer relativ hohen Temperatur von mehr als Raumtemperatur (25 °C) mit Titanverbindungen in Kontakt bringt, und aus diesen Titankatalysatoren können Polymere erhalten werden, deren Teilchengrößen leicht gesteuert werden können, deren Aktivitäten sehr hoch sind und deren Schmelzflussverhältnisse und relative Dichten hoch sind.

[0036] Die Katalysatoren, als feste Bestandteile, die durch In-Kontakt-Bringen eines Gemischs, zu dem ein oder mehrere Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen gegeben wurden, mit flüssigphasigen Halogenidverbindungen des vierwertigen Titans gebildet werden, nachdem man eine homogene Lösung von Magnesiumverbindungen hergestellt hatte, wobei man Magnesiumverbindungen und Alkohole mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen zusammen mit Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln verwendete, umfassen die wesentlichen Bestandteile Magnesium, Titan und Halogen.

[0037] Die Magnesiumverbindungen sind nicht reduktiv, und sie umfassen ein Gemisch von zwei oder mehr der folgenden: Magnesiumhalogenide, wie Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, Magnesiumiodid usw., Magnesiumalkoxyhalogenide, wie Magnesiummethoxychlorid, Magnesiumethoxychlorid, Magnesiumisopropoxychlorid, Magnesiumbutoxychlorid, Magnesiumoctoxychlorid usw., Magnesiumaryloxyhalogenide, wie Magnesiumphenoxychlorid usw., und Alkoxy-magnesiumverbindungen, wie Ethoxymagnesium, Isopropoxymagnesium, Butoxymagnesium usw. Magnesiumhalogenide sind zu bevorzugen, und unter diesen ist Magnesiumchlorid besonders zu bevorzugen.

[0038] Weiterhin umfassen die Alkohole mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen ein Gemisch von zwei oder mehr der folgenden: aliphatische Alkohole, wie n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, Decanol, Dodecanol, 2-Methylpentanol, 2-Ethylbutanol, 2-Ethylhexanol usw., alicyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Methylcyclohexanol usw., aromatische Alkohole, wie Benzylalkohol, Methylbenzylalkohol, Isopropylbenzylalkohol, α -Methylbenzylalkohol usw. Aliphatische Alkohole sind zu bevorzugen, und von diesen ist 2-Ethylhexylalkohol besonders zu bevorzugen.

[0039] Die homogene Lösung von Magnesiumverbindungen kann erhalten werden, indem man die Magnesiumverbindungen und Alkohole, die 6 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, mit Kohlenwasserstoffen in Kontakt bringt, wobei die verwendbaren Kohlenwasserstoffe folgende umfassen: aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Dodecan, Tetradecan, Kerosin usw., alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cyclooctan, Methylcyclopentan, Methylcyclohexan usw., aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol usw., und Kohlenwasserstoffhalogenide, wie Dichlorethan, Dichlorpentan, Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol usw. Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind zu bevorzugen, und von diesen sind Hexan, Heptan und Decan besonders zu bevorzugen. Obwohl stattdessen auch Alkohole mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen verwendet werden können, werden sie vollständig aufgelöst, wenn das Stoffmengenverhältnis von Alkohol zu Magnesiumverbindungen etwa 15 : 1 beträgt. Alkoholniederschläge von Magnesiumverbindungen können jedoch bei Raumtemperatur gebildet werden, wenn das Stoffmengenverhältnis von Alkohol zu Magnesiumverbindungen kleiner als 15 : 1 ist.

[0040] Eine homogene Lösung von Magnesiumverbindungen kann gebildet werden, indem man Magnesiumverbindungen, Alkohole mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen und gesättigte Kohlenwasserstoffe einfach miteinander mischt und rührt. Erhitzen ist beim Auflösen von Magnesiumverbindungen jedoch nicht sehr hilfreich. Vorzugsweise wird eine Lösungstemperatur von 100 bis 150 °C verwendet. Es können 0,5 bis 10 mol und vorzugsweise 1,5 bis 5 mol eines Alkohols mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen pro Mol Magnesiumverbindung verwendet werden. Das Auflösen von Magnesiumverbindungen ist zwar je nach den verwendeten Magnesiumverbindungen, den Typen und Stoffmengenverhältnissen von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen verschieden, doch ist das Auflösen im Allgemeinen um so leichter, je höher die Stoffmengenverhältnisse von Alkoholen und die Lösungstemperaturen sind. Eine zusätzliche Zugabe von Alkoholen oder Erhöhung der Temperaturen kann weiterhin hilfreich sein, um die Magnesiumverbindungen aufzulösen, wenn die Magnesiumverbindungen nicht vollständig gelöst sind.

[0041] Dann wird ein Gemisch gebildet, indem man einen oder mehrere Alkohole mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen zu einer homogenen Lösung der Magnesiumverbindungen gibt, wobei 0,5 bis 6 mol und vorzugsweise 0,5 bis 3 mol eines Alkohols mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen pro Mol Magnesiumverbindung ver-

wendet werden. Beispiele für diese Alkohole mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, tert-Butanol, n-Pentanol usw., und es können Niederschläge von Magnesiumverbindungen gebildet werden, wenn die Stoffmengenverhältnisse von Methanol, Ethanol usw. hoch sind. Von den Alkoholen mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen ist Ethanol unter den obigen Beispielen zu bevorzugen, und Ethanol und Methanol zusammen sind besonders zu bevorzugen.

[0042] Katalysatoren der vorliegenden Erfindung werden gebildet, indem man Halogenidverbindungen des vierwertigen Titans, die durch die folgende chemische Formel 6 dargestellt werden, mit dem oben gebildeten Gemisch in Kontakt bringt: $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ wobei R ein Kohlenwasserstoff ist, n eine ganze Zahl im Bereich von $0 \leq n < 4$ ist und X ein Halogen ist.

[0043] Konkrete Beispiele für diese Titanhalogenidverbindungen sind: Titantetrahalogenide, wie TiCl_4 , TiBr_4 und TiI_4 , Alkoxytitantrihalogenide, wie $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ usw., Alkoxytitan-dihalogenide, wie $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ usw., Trialkoxytitanhalogenide, wie $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$. Titantetrahalogenide sind zu bevorzugen, und von diesen ist Titantetrachlorid besonders zu bevorzugen.

[0044] Wenn ein Gemisch, das durch Hinzufügen von Alkoholen mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen zu einer homogenen Lösung von Magnesiumverbindungen gebildet wird, mit Titanhalogenidverbindungen in Kontakt gebracht wird, ist die mittlere Teilchengröße der Katalysatoren viel größer als die von Katalysatoren, bei denen Alkohole mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen nicht zu einer homogenen Lösung von Magnesiumverbindungen gegeben, aber dennoch mit Titanhalogenidverbindungen in Kontakt gebracht werden. Das heißt, die Zugabe von Alkoholen mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen vor der Reaktion einer homogenen Lösung und Titanverbindungen hat die Wirkung, die mittleren Teilchengrößen der schließlich hergestellten Katalysatoren zu erhöhen. Die mittleren Teilchengrößen werden stark vergrößert, und feine Teilchen von unter 100 nm werden merklich reduziert, insbesondere wenn ein Gemisch von Ethanol und Methanol verwendet wird.

[0045] Die Reaktionstemperatur einer homogenen Lösung oder des Gemischs der Magnesiumverbindungen und Titanhalogenidverbindungen beträgt -50 bis 100°C , vorzugsweise -20 bis 80°C und besonders bevorzugt 10 bis 50°C . Dies ist die Reaktionstemperatur einer homogenen Anfangslösung oder eines Gemischs und der Titanhalogenidverbindungen, wobei die Reaktion so durchgeführt wird, dass eine homogene Lösung oder ein Gemisch in einem Reaktor gerührt wird und eine bestimmte Menge an Titanhalogenidverbindungen während einer bestimmten Zeit nach und nach hinzugefügt wird, und eine Verbindung des Aufschlämmungstyps kann nachbehandelt werden, indem man nach der Reaktion Wärme zuführt oder eine andere Form von Titanverbindung hinzugibt.

[0046] Die Magnesiumkonzentration einer homogenen Lösung oder eines Gemischs beeinflusst zusammen mit der Reaktionstemperatur der Titanhalogenidverbindung die mittleren Katalysatorgrößen, wobei eine Magnesiumkonzentration von 5 bis 100 g/l , vorzugsweise 10 bis 50 g/l , verwendet wird. Die Katalysatorkonzentration kann durch die Menge des Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels gesteuert werden, die verwendet wird, wenn Magnesiumverbindungen in dem Lösungsmittel gelöst werden, und es besteht die Tendenz, dass die mittlere Katalysatorteilchengröße mit zunehmender Konzentration der Magnesiumverbindung in der homogenen Lösung oder dem Gemisch abnimmt.

[0047] Die vorliegende Erfindung wird weiterhin im Einzelnen anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben. Die Beispiele dienen jedoch nur zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung, und die vorliegende Erfindung ist nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt.

Beispiele

[0048] Die Beispiele und Vergleichsbeispiele für das erste Verfahren der vorliegenden Erfindung sind wie folgt:

Beispiel 1

(Herstellung von Niederschlägen [A1])

[0049] Nachdem man einen Magnetstab in einen 500-ml-Rundkolben gegeben und die Luft ausreichend mit Stickstoff verdrängt hatte, wurden 100 ml Decan, 5 g Magnesiumdichlorid und 25 ml 2-Ethylhexylalkohol in den Kolben gegeben, und die Temperatur wurde unter Rühren auf 120°C erhöht. Die Temperatur wurde auf 120°C gehalten, und das Gemisch wurde etwa eine Stunde lang gerührt, bis es zu einer homogenen Lösung wurde. Nachdem sich das gesamte Magnesium aufgelöst hatte und die Temperatur der homogenen Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden weitere 50 ml Decan zu der Lösung gegeben, und sie wurde etwa 10 Minuten lang gerührt. Nachdem man $4,3\text{ ml}$ Methanol zu der homogenen Magnesiumlösung gegeben und diese 10 Minuten lang gerührt hatte, wurden $6,2\text{ ml}$ Ethanol hinzugefügt, und das Gemisch wurde 24 Stunden lang gerührt, wobei man weiße Niederschläge erhielt.

(Herstellung von Katalysatoren [B1])

[0050] 154 ml 1 M Diethylaluminiumchlorid wurden über 2 Stunden hinweg zu der oben hergestellten Lösung mit dem weißen Niederschlag [A1] gegeben, wobei man rührte und eine Temperatur von 25 bis 40 °C aufrechterhielt. Nach der Zugabe des gesamten Diethylaluminiumchlorids, Rühren während einer weiteren Stunde und Zugabe von 100 ml Titantetrachlorid während dieser Stunde wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht, und die Lösung wurde 2 weitere Stunden lang gerührt, wobei feste Katalysatoren hergestellt wurden. Die hergestellten festen Teile wurden heiß filtriert und mehrmals mit Heptan und Hexan von 80 °C gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war, und die hergestellten Festphasen-Titankatalysator-Bestandteile wurden dann als Hexanaufschlammung erhalten. Ein Teil dieser Katalysatoren wurde genommen, getrocknet und analysiert. Es zeigte sich, dass die resultierende Katalysatorzusammensetzung 2,5 Gew.-% Titan, 51,0 Gew.-% Chlor und 14,9 Gew.-% Magnesium enthielt.

(Polymerisation 1)

[0051] Nachdem 2 l Luft eines Edelstahl-Autoklavenreaktors ausreichend durch Stickstoff verdrängt worden waren, 1 l raffiniertes Hexan hineingegeben und auf 80 °C erhitzt worden war, wurden 4 mmol Triethylaluminium und dann 0,02 mmol der obigen hergestellten Katalysatoren hinzugefügt. Der Reaktor wurde mit Wasserstoff unter Druck gesetzt, so dass man einen Gesamtdruck von 310 kPa (45 psi) erhielt. Die Polymerisation wurde zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt, während man Ethylen hinzufügte, so dass ein Gesamtdruck von 882 kPa (128 psi) aufrechterhalten werden konnte. Nach der Durchführung der Polymerisation, Filtern der Polymere mit einem Filter und Waschen mit Methanol wurden die Polymere 4 Stunden lang bei 80 °C unter reduziertem Druck getrocknet.

Beispiel 2

(Herstellung von Niederschlägen [A2])

[0052] Nachdem man einen Magnetstab in einen 500-ml-Rundkolben gegeben und die Luft ausreichend mit Stickstoff verdrängt hatte, wurden 100 ml Decan, 5 g Magnesiumdichlorid und 25 ml 2-Ethylhexylalkohol in den Kolben gegeben, und die Temperatur wurde unter Rühren auf 120 °C erhöht. Die Temperatur wurde auf 120 °C gehalten, und das Gemisch wurde etwa eine Stunde lang gerührt, bis es zu einer homogenen Lösung wurde. Nachdem sich das gesamte Magnesium aufgelöst hatte und die homogene Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden weitere 50 ml Decan zu der Lösung gegeben, und sie wurde etwa 10 Minuten lang gerührt. Nachdem man 3,2 ml Methanol zu der homogenen Magnesiumlösung gegeben und diese 10 Minuten lang gerührt hatte, wurden 9,9 ml Ethanol hinzugefügt, und das Gemisch wurde 24 Stunden lang gerührt, wobei man weiße Niederschläge erhielt.

(Herstellung von Katalysatoren [B2])

[0053] 66 ml 1 M Triethylaluminiumchlorid wurden über 2 Stunden hinweg hinzugefügt, wobei man eine Temperatur der oben hergestellten Lösung mit dem weißen Niederschlag [A2] von 25 bis 40 °C aufrechterhielt und rührte. Nach der Zugabe des gesamten Triethylaluminiums, Rühren während einer weiteren Stunde und Zugabe von 100 ml Titantetrachlorid während dieser Stunde wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht, und die Lösung wurde 2 weitere Stunden lang gerührt, wobei feste Katalysatoren hergestellt wurden. Die hergestellten festen Teile wurden heiß filtriert und mehrmals mit Heptan und Hexan von 80 °C gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war, und die hergestellten Festphasen-Titankatalysator-Bestandteile wurden dann als Hexanaufschlammung erhalten. Ein Teil dieser Katalysatoren wurde genommen, getrocknet und analysiert. Es zeigte sich, dass die resultierende Katalysatorzusammensetzung 3,6 Gew.-% Titan, 58,0 Gew.-% Chlor und 15,0 Gew.-% Magnesium enthielt.

(Polymerisation 2)

[0054] Die Polymerisation wurde nach demselben Verfahren wie bei der Polymerisation 1 von Beispiel 1 durchgeführt.

Beispiel 1B

(Herstellung von Niederschlägen [A3])

[0055] Nachdem man einen Magnetstab in einen 500-ml-Rundkolben gegeben und die Luft ausreichend mit Stickstoff verdrängt hatte, wurden 100 ml Decan, 5 g Magnesiumdichlorid und 25 ml 2-Ethylhexylalkohol in den Kolben gegeben, und die Temperatur wurde unter Rühren auf 120 °C erhöht. Das Gemisch wurde dann etwa eine Stunde lang gerührt, wobei die Temperatur auf 120 °C gehalten wurde, bis es zu einer homogenen Lösung wurde. Nachdem sich das gesamte Magnesium aufgelöst hatte und die homogene Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden weitere 50 ml Decan zu der Lösung gegeben, und die Temperatur der Lösung wurde auf 10 °C gehalten. Nachdem man 12 ml Ethanol über 30 Minuten hinweg zu der homogenen Magnesiumlösung gegeben und diese zusätzlich 30 Minuten lang gerührt hatte, wurden weiße Magnesiumniederschläge erhalten.

(Herstellung von Katalysatoren [B3])

[0056] 50 ml 1 M Diethylaluminiumchlorid wurden über 2 Stunden hinweg zu der oben hergestellten Lösung mit dem weißen Magnesiumniederschlag [A3] gegeben, wobei man rührte und eine Temperatur von 10 °C aufrechterhielt. Nach der Zugabe des gesamten Diethylaluminiumchlorids, Rühren während einer weiteren Stunde und Zugabe von 100 ml Titantetrachlorid während dieser Stunde wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht, und die Lösung wurde 2 weitere Stunden lang gerührt, wobei feste Katalysatoren hergestellt wurden. Die hergestellten festen Teile wurden heiß filtriert und mehrmals mit Heptan und Hexan von 80 °C gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Die hergestellten festen Teile wurden genommen und zusammen mit 100 ml Decan in einen 500-ml-Rundkolben gegeben, in dem die Luft ausreichend durch Stickstoff verdrängt worden war, und dann wurde gerührt. Nach der Zugabe von 50 ml Titantetrachlorid über eine Stunde hinweg und Erhöhen der Temperatur auf 130 °C wurde das Gemisch 4 Stunden lang gerührt, wodurch feste Katalysatoren hergestellt wurden. Die hergestellten festen Teile wurden heiß filtriert und mehrmals mit Heptan und Hexan von 80 °C gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war, und die hergestellten Festphasen-Titankatalysator-Bestandteile wurden dann als Hexanaufschlammung erhalten. Ein Teil dieser Katalysatoren wurde genommen, getrocknet und analysiert. Es zeigte sich, dass die resultierende Katalysatorzusammensetzung 4,7 Gew.-% Titan, 64,0 Gew.-% Chlor und 15,0 Gew.-% Magnesium enthielt.

(Polymerisation 3)

[0057] Die Polymerisation wurde nach demselben Verfahren wie bei der Polymerisation 1 von Beispiel 1 durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

(Herstellung von Katalysatoren [B4])

[0058] Nachdem man einen Magnetstab in einen 500-ml-Rundkolben gegeben und die Luft ausreichend mit Stickstoff verdrängt hatte, wurden 5,1 g Magnesiumdichlorid und 194 ml Decan in den Kolben gegeben, und 18,8 ml Ethanol wurden unter Rühren über 10 Minuten hinweg hinzugefügt. Danach wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und eine weitere Stunde lang gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung, in der 17,5 ml Diethylaluminiumchlorid in 20 ml Decan verdünnt waren, in den Kolben über eine Stunde hinweg, während die Temperatur innerhalb des Kolbens auf 35 bis 40 °C gehalten wurde, wurde die Lösung eine weitere Stunde lang gerührt. Nach der Zugabe von 70,6 ml Titanchlorid zu dieser Lösung über 30 Minuten hinweg und Erhöhen der Temperatur auf 80 °C wurde sie 2 Stunden lang gerührt. Der hergestellte Feststoff wurde heiß filtriert und mehrmals mit Heptan und Hexan von 80 °C gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Die oben hergestellten Festphasen-Titankatalysator-Bestandteile wurden dann als Hexanaufschlammung erhalten. Ein Teil dieser Katalysatoren wurde genommen, getrocknet und analysiert. Es zeigte sich, dass die resultierende Katalysatorzusammensetzung 4,7 Gew.-% Titan, 58,0 Gew.-% Chlorid und 14,0 Gew.-% Magnesium enthielt.

(Polymerisation 4)

[0059] Die Polymerisation wurde nach demselben Verfahren wie bei der Polymerisation 1 von Beispiel 1 durchgeführt.

[0060] Die Polymerisationsbedingungen sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Polymerisationsbedingungen

Polymerisations-temperatur	Wasserstoff	Reaktions-zeit	Ethylen	Menge des Triethyl-aluminiums	Menge der Katalysatoren
80 °C	310 kPa (45 psi)	1 h	882 kPa (128 psi)	4 mmol	0,02 mmol

[0061] Die Drücke in der obigen Tabelle 1 stellen Manometerdrücke dar, wobei der Druck nach dem Anlegen des Drucks von 310 kPa (45 psi) bei 80 °C, der als Wasserstoffdruck gezeigt ist, und Schließen des Ventils auf 882 kPa (128 psi) erhöht wurde, was als Ethylendruck gezeigt ist.

[0062] Die Polymerisationsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Polymerisationsergebnisse

Klassifikation	Ausbeute (g)	MI ₅ (g/10 min) ¹	Feinteilchengrößen von weniger als 106 µm	MFR (21,6 kg/2,16 kg) ²
Beispiel 1	178	9,95	13,5	37,9
Beispiel 2	167	6,62	13,3	35,7
Beispiel 1B	164	4,45	25,0	32,6
Vergleichs-beispiel 1	165	5,78	57,7	35,0

[0063] MI₅ (g/10 min)¹: Schmelzindex (Menge des Polymers, das von einem Gewicht von 5 kg bei 190 °C während 10 Minuten zum Fließen gebracht wird) MFR (21,6 kg/2,16 kg)²: Schmelzflussverhältnis (Verhältnis der Polymermenge, die bei 190 °C während 10 Minuten durch ein Gewicht von 21,6 kg zum Fließen gebracht wird, zu der Polymermenge, die durch ein Gewicht von 2,16 kg zum Fließen gebracht wird)

[0064] Die Verteilungen pro Teilchengröße sind in der folgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3. Verteilungen pro Teilchengrößen

Siebgrößen (µm)	Beispiel 1 (%)	Beispiel 2 (%)	Beispiel 1B (%)	Vergleichs-beispiel 1 (%)
über 500	14,5	12,4	3,3	2,5
500-300	22,4	28,4	10,1	7,1
300-212	23,8	22,1	27,8	8,5
212-150	13,9	11,6	23,8	8,4
150-106	11,8	12,2	11,6	15,8
106-75	5,8	6,4	6,5	20,0
75-53	4,9	5,0	8,3	22,2
53-0	2,8	1,9	8,6	15,5
Mittlere Teilchengrößen (µm)	252	264	189	94

[0065] Die Polymerausbeuten waren höher, die Schmelzflussverhältnisse der hergestellten Polymere waren höher, und Polymere mit unerwünschten feinen Teilchen waren weniger, wenn Polymerisationskatalysatoren verwendet wurden, als wenn vorhandene Ethylen-Polymerisationskatalysatoren bei der Ethylenpolymerisation verwendet wurden.

[0066] Die Beispiele und Vergleichsbeispiele für das zweite Verfahren der vorliegenden Erfindung sind wie folgt:

Beispiel 3

(Katalysatorherstellung)

[0067] 12,5 g Magnesiumdichloridanhydrid, 64,5 ml 2-Ethylhexylalkohol und 300 ml Hexan wurden in einen Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt, und Hexan wurde hinzugefügt, so dass das Gesamtvolumen 500 ml betrug. Nach 10 Minuten Rühren der Lösung wurden 7,8 ml Ethanol und 5,3 ml Methanol hinzugefügt, und es wurde etwa eine Stunde lang gerührt.

[0068] Zu der Lösung, die Ethanol und Methanol enthielt, wurden 75 ml TiCl_4 langsam über 3 Stunden hinweg gegeben, während die Temperatur auf 35 °C gehalten wurde. Nachdem das TiCl_4 vollständig hinzugefügt worden war, wurde die Lösung noch eine Stunde lang weitergerührt, und die gebildeten festen Bestandteile wurden ausgefällt. Nach dem Entfernen der Lösung der oberen Schicht und Hinzufügen von 600 ml Hexan, so dass das Stoffmengenverhältnis von Titanbestandteilen der ausgefallenen Feststoffe zu den Titanbestandteilen in der Lösung auf 1 : 1,5 eingestellt wurde, wurde das Gemisch 2 Stunden lang bei 80 °C gerührt. Dann wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen dieser Feststoffe umfasste die resultierende Katalysatorzusammensetzung 3,5 Gew.-% Titan, 56,2 Gew.-% Chlor und 16,3 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0069] Nachdem man 1 l raffiniertes Hexan in einen 2-l-Edelstahl-Autoklaven, in dem die Luft ausreichend durch Stickstoff verdrängt worden war, gegeben hatte, die Temperatur auf 80 °C einstellte und 4 mmol Triethylaluminium hineingegeben hatte, wurden 0,02 mmol feste Katalysatorbestandteile auf der Basis eines Titanatoms, die in dem oben genannten Verfahren hergestellt worden waren, hinzugefügt. Nach der Zugabe von Wasserstoff, so dass der Druck im Innern des Reaktors 310 kPa (45 psi) betrug, wurde die Polymerisation durchgeführt, indem man 2 Stunden lang Ethylen hinzufügte, während der Reaktordruck auf 882 kPa (128 psi) gehalten wurde. Nach der Polymerisation wurden die polymerisierten Materialien des Aufschlammungstyps filtriert, was 187 g Polymere des Pulvertyps ergab. Der Schmelzindex dieses Polymers betrug 3,10 (5 kg/10 min), die Schüttdichte betrug 0,35, und die mittlere Teilchengröße betrug 366 µm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Beispiel 4

(Katalysatorherstellung)

[0070] 21,8 g Magnesiumdichloridanhydrid, 112,5 ml 2-Ethylhexylalkohol und 300 ml Hexan wurden in einen Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt, und Hexan wurde hinzugefügt, so dass das Gesamtvolumen 500 ml betrug. Nach etwa 10 Minuten Rühren der Lösung wurden 13,5 ml Ethanol und 9,3 ml Methanol hinzugefügt, und es wurde etwa eine Stunde lang gerührt.

[0071] Zu der Lösung, die Ethanol und Methanol enthielt, wurden 131 ml TiCl_4 langsam über 3 Stunden hinweg gegeben, während die Temperatur auf 35 °C gehalten wurde. Nachdem das TiCl_4 vollständig hinzugefügt worden war, wurde die Lösung noch eine Stunde lang weitergerührt, und die gebildeten festen Bestandteile wurden ausgefällt. Nach dem Entfernen der Lösung der oberen Schicht und Hinzufügen von 600 ml Hexan, so dass das Stoffmengenverhältnis von Titanbestandteilen der ausgefallenen Feststoffe zu den Titanbestandteilen in der Lösung auf 1 : 1,5 eingestellt wurde, wurde das Gemisch 2 Stunden lang bei 80 °C gerührt. Dann wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen dieser Feststoffe umfasste die resultierende Katalysatorzusammensetzung 3,2 Gew.-% Titan, 56,2 Gew.-% Chlor und 16,5 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0072] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 2

(Katalysatorherstellung)

[0073] 21,8 g Magnesiumdichloridanhydrid, 112,5 ml 2-Ethylhexylalkohol und 100 ml Hexan wurden in einen Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt. 75 ml TiCl_4 und 400 ml Hexan wurden in einen anderen Antidruck-Glasreaktor gegeben, gerührt, und die oben gebildete homogene Magnesiumlösung wurde über 3 Stunden hinweg langsam hinzugefügt. Nachdem die homogene Magnesiumlösung vollständig hinzugefügt worden war, wurde noch eine Stunde lang weitergerührt. Dann wurde das Gemisch 2 Stunden lang bei 80 °C gerührt, und zu diesem Zeitpunkt wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis kein Titan-tetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen umfasste die resultierende Katalysatorzusammensetzung 4,7 Gew.-% Titan, 61,1 Gew.-% Chlor und 18,3 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0074] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 3

(Katalysatorherstellung)

[0075] 21,8 g Magnesiumdichloridanhydrid, 112,5 ml 2-Ethylhexylalkohol und 300 ml Hexan wurden in einen Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt, und Hexan wurde hinzugefügt, so dass das Gesamtvolumen 500 ml betrug.

[0076] Zu der Lösung wurden 131 ml TiCl_4 langsam über 3 Stunden hinweg gegeben, während die Temperatur auf 25 °C gehalten wurde. Nachdem das TiCl_4 vollständig hinzugefügt worden war, wurde die Lösung noch eine Stunde lang weitergerührt, und die gebildeten festen Bestandteile wurden ausgefällt. Nach dem Entfernen der Lösung der oberen Schicht und Hinzufügen von 600 ml Hexan, so dass das Stoffmengenverhältnis von Titanbestandteilen der ausgefallenen Feststoffe zu den Titanbestandteilen in der Lösung auf 1 : 1,5 eingestellt wurde, wurde das Gemisch 2 Stunden lang bei 80 °C gerührt. Dann wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis kein Titan-tetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen umfasste die resultierende feste Katalysatorzusammensetzung 2,7 Gew.-% Titan, 68,9 Gew.-% Chlor und 22,0 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0077] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 4

(Katalysatorherstellung)

[0078] Polymerisationskatalysatoren wurden nach demselben Verfahren wie bei der Katalysatorherstellung von Vergleichsbeispiel 3 hergestellt, außer dass die Temperatur der homogenen Lösung auf 35 °C gehalten wurde. Als Ergebnis der Analyse der Katalysatorbestandteile zeigte sich, dass die resultierende Katalysator-

zusammensetzung 3,1 Gew.-% Titan, 61,8 Gew.-% Chlor und 20,4 Gew.-% Magnesium umfasste.

(Polymerisation)

[0079] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Klassifikation		Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4
Produktmenge (g)		187	170	121	225	208
Schmelzindex (5 kg/10 min)		3,10	1,92	3,65	20,1	12,0
Schmelzflussverhältnis (21,6 kg/2,16 kg)		33,2	33,5	33,8	30,5	30,0
Schüttdichte (g/ml)		0,35	0,32	0,21	0,35	0,34
Aktivitäten (kg PE/mmol Ti)		9,4	8,5	6,1	11,3	10,4
Polymer- teilchen- größen	mittlere Teil- chengrößen (ml)	366	153	97,2	183	168
	Teilchen von weniger als 105 ml	2,0	16,6	54,3	16,9	13,9
	> 841 ml (%)	0,8	0	0	0	0
	841-500 ml (%)	25,3	0	0	0	0
	500-250 ml (%)	50,0	6,5	7,1	24,1	12,4
	250-177 ml (%)	14,3	26,3	12,1	28,6	31,6
	177-105 ml (%)	7,5	50,6	26,5	30,4	42,1
	105-44 ml (%)	1,8	16,2	37,9	14,4	12,7
	< 44 ml (%)	0,2	0,5	16,5	2,5	1,2

Beispiel 5

(Katalysatorherstellung)

[0080] Polymerisationskatalysatoren wurden nach demselben Verfahren wie bei der Katalysatorherstellung von Beispiel 3 hergestellt, außer dass die Temperatur der gemischten Lösung, zu der Ethanol und Methanol gegeben wurden, auf 25 °C gehalten wurde. Als Ergebnis der Analyse der Katalysatorbestandteile zeigte sich, dass die resultierende Katalysatorzusammensetzung 2,9 Gew.-% Titan, 55,6 Gew.-% Chlor und 16,9 Gew.-% Magnesium umfasste.

(Polymerisation)

[0081] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 6

(Katalysatorherstellung)

[0082] 17,0 g Magnesiumdichloridanhydrid, 87,7 ml 2-Ethylhexylalkohol und 300 ml Hexan wurden in einen Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt, und Hexan wurde hinzugefügt, so dass das Gesamtvolumen 500 ml betrug. Nach etwa 10 Minuten Rühren der Lösung wurden 10,6 ml Ethanol und 7,2 ml Methanol hinzugefügt, und es wurde etwa eine Stunde lang gerührt.

[0083] Zu der Lösung, die Ethanol und Methanol enthielt, wurden 102 ml TiCl_4 langsam über 3 Stunden hinweg gegeben, während die Temperatur auf 25 °C gehalten wurde. Nachdem das TiCl_4 vollständig hinzugefügt worden war, wurde die Lösung noch eine Stunde lang weitergerührt, und die gebildeten festen Bestandteile wurden ausgefällt. Nach dem Entfernen der Lösung der oberen Schicht und Hinzufügen von 600 ml Hexan, so dass das Stoffmengenverhältnis von Titanbestandteilen der ausgefällten Feststoffe zu den Titanbestandteilen in der Lösung auf 1 : 1,5 eingestellt wurde, wurde das Gemisch 2 Stunden lang bei 80 °C gerührt. Dann wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen umfasste die resultierende feste Katalysatorzusammensetzung 3,3 Gew.-% Titan, 55,5 Gew.-% Chlor und 16,8 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0084] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 7

(Katalysatorherstellung)

[0085] 18,4 g Magnesiumdichloridanhydrid, 94,9 ml 2-Ethylhexylalkohol und 300 ml Hexan wurden in einen Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt, und Hexan wurde hinzugefügt, so dass das Gesamtvolumen 500 ml betrug. Nach etwa 10 Minuten Rühren der Lösung wurden 11,4 ml Ethanol und 7,8 ml Methanol hinzugefügt, und es wurde etwa eine Stunde lang gerührt.

[0086] Zu der Lösung, die Ethanol und Methanol enthielt, wurden 110 ml TiCl_4 langsam über 3 Stunden hinweg gegeben, während die Temperatur auf 25 °C gehalten wurde. Nachdem das TiCl_4 vollständig hinzugefügt worden war, wurde die Lösung noch eine Stunde lang weitergerührt, und die gebildeten festen Bestandteile wurden ausgefällt. Nach dem Entfernen der Lösung der oberen Schicht und Hinzufügen von 600 ml Hexan, so dass das Stoffmengenverhältnis von Titanbestandteilen der ausgefällten Feststoffe zu den Titanbestandteilen in der Lösung auf 1 : 1,5 eingestellt wurde, wurde das Gemisch 2 Stunden lang bei 80 °C gerührt. Dann wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen umfasste die resultierende feste Katalysatorzusammensetzung 2,9 Gew.-% Titan, 57,1 Gew.-% Chlor und 16,6 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0087] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 8

(Katalysatorherstellung)

[0088] Polymerisationskatalysatoren wurden nach demselben Verfahren wie bei der Katalysatorherstellung von Beispiel 4 hergestellt, außer dass die Temperatur der gemischten Lösung, zu der Ethanol und Methanol gegeben wurden, auf 25 °C gehalten wurde. Als Ergebnis der Analyse der Katalysatorbestandteile zeigte sich, dass die resultierende Katalysatorzusammensetzung 3,2 Gew.-% Titan, 55,4 Gew.-% Chlor und 16,2 Gew.-%

Magnesium umfasste.

(Polymerisation)

[0089] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 9

(Katalysatorherstellung)

[0090] 15,2 g Magnesiumdichloridanhydrid, 78,4 ml 2-Ethylhexylalkohol und 300 ml Hexan wurden in einen Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt, und Hexan wurde hinzugefügt, so dass das Gesamtvolumen 500 ml betrug. Nach etwa 10 Minuten Rühren der Lösung wurden 9,4 ml Ethanol und 6,5 ml Methanol hinzugefügt, und es wurde etwa eine Stunde lang gerührt.

[0091] Zu der Lösung, die Ethanol und Methanol enthielt, wurden 91,2 ml TiCl_4 langsam über 3 Stunden hinweg gegeben, während die Temperatur auf 35 °C gehalten wurde. Nachdem das TiCl_4 vollständig hinzugefügt worden war, wurde die Lösung noch eine Stunde lang weitergerührt, und die gebildeten festen Bestandteile wurden ausgefällt. Nach dem Entfernen der Lösung der oberen Schicht und Hinzufügen von 600 ml Hexan, so dass das Stoffmengenverhältnis von Titanbestandteilen der ausgefallenen Feststoffe zu den Titanbestandteilen in der Lösung auf 1 : 1,5 eingestellt wurde, wurde das Gemisch 2 Stunden lang bei 80 °C gerührt. Dann wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen umfasste die resultierende feste Katalysatorzusammensetzung 3,3 Gew.-% Titan, 56,9 Gew.-% Chlor und 16,2 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0092] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 10

(Katalysatorherstellung)

[0093] Polymerisationskatalysatoren wurden nach demselben Verfahren wie bei der Katalysatorherstellung von Beispiel 6 hergestellt, außer dass die Temperatur der gemischten Lösung, zu der Ethanol und Methanol gegeben wurden, auf 35 °C gehalten wurde. Als Ergebnis der Analyse der Katalysatorbestandteile zeigte sich, dass die resultierende Katalysatorzusammensetzung 3,7 Gew.-% Titan, 56,3 Gew.-% Chlor und 16,9 Gew.-% Magnesium umfasste.

(Polymerisation)

[0094] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 11

(Katalysatorherstellung)

[0095] Polymerisationskatalysatoren wurden nach demselben Verfahren wie bei der Katalysatorherstellung von Beispiel 7 hergestellt, außer dass die Temperatur der gemischten Lösung, zu der Ethanol und Methanol gegeben wurden, auf 35 °C gehalten wurde. Als Ergebnis der Analyse der Katalysatorbestandteile zeigte sich, dass die resultierende Katalysatorzusammensetzung 2,7 Gew.-% Titan, 57,7 Gew.-% Chlor und 18,3 Gew.-% Magnesium umfasste.

(Polymerisation)

[0096] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 12

(Katalysatorherstellung)

[0097] 17,0 g Magnesiumdichloridanhydrid, 87,7 ml 2-Ethylhexylalkohol und 300 ml Hexan wurden in einen Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt, und Hexan wurde hinzugefügt, so dass das Gesamtvolumen 500 ml betrug. Nach etwa 10 Minuten Rühren der Lösung wurden 10,6 ml Ethanol, 3,6 ml Methanol und 8,2 ml n-Butanol hinzugefügt, und es wurde etwa eine Stunde lang gerührt.

[0098] Zu der Lösung, die Ethanol, Methanol und Butanol enthielt, wurden 102 ml TiCl_4 langsam über 3 Stunden hinweg gegeben, während die Temperatur auf 25 °C gehalten wurde. Nachdem das TiCl_4 vollständig hinzugefügt und die Lösung noch eine Stunde lang weitergerührt worden war, wurden die gebildeten festen Bestandteile abfiltriert und mit einer großen Menge raffiniertem Hexan gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach der Zugabe von 600 ml Hexan und 34 ml TiCl_4 und 2 Stunden Rühren des Gemischs bei einer Temperatur von 65 °C wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis wiederum kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen umfasste die resultierende feste Katalysatorzusammensetzung 7,4 Gew.-% Titan, 62,2 Gew.-% Chlor und 15,3 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0099] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 13

(Katalysatorherstellung)

[0100] 12,5 g Magnesiumdichloridanhydrid, 64,5 ml 2-Ethylhexylalkohol und 300 ml Hexan wurden in einen Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt, und Hexan wurde hinzugefügt, so dass das Gesamtvolumen 500 ml betrug. Nach etwa 10 Minuten Rühren der Lösung wurden 7,8 ml Ethanol und 5,3 ml Methanol hinzugefügt, und es wurde etwa eine Stunde lang gerührt.

[0101] Zu der Lösung, die Ethanol und Methanol enthielt, wurden 75 ml TiCl_4 langsam über 3 Stunden hinweg gegeben, während die Temperatur auf 25 °C gehalten wurde. Nachdem das TiCl_4 vollständig hinzugefügt, eine Stunde lang weitergerührt und dann das Gemisch 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 80 °C gerührt worden war, wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen umfasste die resultierende feste Katalysatorzusammensetzung 3,2 Gew.-% Titan, 57,4 Gew.-% Chlor und 17,0 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0102] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 14

(Katalysatorherstellung)

[0103] 12,5 g Magnesiumdichloridanhydrid, 64,5 ml 2-Ethylhexylalkohol und 300 ml Hexan wurden in einen

Antidruck-Glasreaktor, in dem die Luft durch eine ausreichende Menge Stickstoff verdrängt worden war, gegeben und 3 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Als die Magnesiumverbindungen vollständig gelöst waren, so dass die Lösung homogen wurde, wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt, und Hexan wurde hinzugefügt, so dass das Gesamtvolumen 500 ml betrug. Nach etwa 10 Minuten Rühren der Lösung wurden 7,8 ml Ethanol und 5,3 ml Methanol hinzugefügt, und es wurde etwa eine Stunde lang gerührt.

[0104] Zu der Lösung, die Ethanol und Methanol enthielt, wurden 50 ml TiCl_4 langsam über 3 Stunden hinweg gegeben, während die Temperatur auf 25 °C gehalten wurde. Nachdem das TiCl_4 vollständig hinzugefügt und die Lösung eine Stunde lang weitergerührt worden war, wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach der Zugabe von 25 ml TiCl_4 über eine Stunde hinweg unter Rühren und dann zwei Stunden Rühren des Gemischs bei einer Temperatur von 80 °C wurden die festen Bestandteile abfiltriert und mehrmals mit einer großen Menge Hexan gewaschen, bis wiederum kein Titantetrachlorid mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen umfasste die resultierende feste Katalysatorzusammensetzung 5,4 Gew.-% Titan, 58,5 Gew.-% Chlor und 16,5 Gew.-% Magnesium.

(Polymerisation)

[0105] Ethylen wurde nach demselben Verfahren wie bei dem Polymerisationsverfahren in Beispiel 3 polymerisiert, außer dass die oben hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Klassifikation		Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14
Produktmenge (g)		206	177	172	213	185	174	178	227	189	243
Schmelzindex (5 kg/10 min)		4,43	2,01	3,46	4,97	3,92	2,66	2,42	8,86	4,10	5,40
Schmelzflussverhältnis (21,6 kg/2,16 kg)		33,6	33,3	33,1	33,4	33,7	34,2	32,7	34,7	33,6	33,8
Schüttdichte (g/ml)		0,34	0,35	0,34	0,33	0,35	0,34	0,33	0,34	0,33	0,34
Aktivitäten (kg PE/mmol Ti)		10,3	8,9	8,6	10,7	9,3	8,7	8,9	11,4	9,5	12,2
Polymer- teilchen- größen	mittlere Teilchengrößen (ml)	336	170	148	97	244	222	209	205	359	265
	Teilchen von weniger als 105 ml	2,6	13,1	17,8	57,6	5,7	5,2	5,4	6,1	2,7	5,5
	> 841 ml (%)	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0
	841-500 ml (%)	18,6	0	0	0	1,5	0,1	0	0	23,6	3,5
	500-250 ml (%)	52,3	10,7	3,92	0,4	46,3	37,1	28,6	27,0	49,7	51,4
	250-177 ml (%)	16,6	35,1	25,9	6,9	28,0	34,1	39,6	39,2	14,8	24,2
	177-105 ml (%)	9,5	41,1	52,4	35,1	18,7	23,6	26,4	27,7	8,8	15,5
	105-44 ml (%)	2,3	12,6	17,3	55,2	5,2	5,0	5,1	5,7	2,1	5,0
	< 44 ml (%)	0,3	0,5	0,5	2,4	0,5	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5

[0106] Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren der vorliegenden Erfindung haben überlegene Aktivitäten, sie ergeben Polymere mit hohen Schmelzflussverhältnissen und ergeben geringere Mengen an Polymeren mit feinen Teilchen.

[0107] Weiterhin haben Polymere aus festen Katalysatoren, die sogar durch In-Kontakt-Bringen des Hydrids von vierwertigem Titan mit einer homogenen Lösung von Magnesiumverbindungen bei einer relativ hohen Temperatur über Raumtemperatur (25 °C) hergestellt werden, sehr gleichmäßige Teilchenverteilungen, sie ergeben eine leichte Steuerung der Katalysatorteilchengrößen während der Katalysatorherstellung, so dass Polymere mit verschiedenen Teilchenverteilungen hergestellt werden können, sie können während der Polyolefinpolymerisation Polymere mit einer geringeren Menge an unerwünschten feinen Teilchen sowie Polymere,

bei denen die Katalysatoraktivitäten und relativen Dichten sehr hoch sind und die Schmelzflussverhältnisse hoch sind, ergeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren, umfassend die Schritte:

a) Herstellen einer homogenen Magnesiumlösung durch Erhitzen von:

i) Magnesiumverbindungen;

ii) Alkoholen mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen; und

iii) Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln; auf eine Temperatur von 110 bis 130 °C;

b) Herstellen von Magnesiumniederschlägen durch sukzessives Hinzufügen eines Alkohols, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tertiärem Butanol oder einem Gemisch davon besteht, zu der in Schritt

a) hergestellten homogenen Lösung;

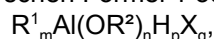
c) Hinzufügen von ersten organischen Aluminiumverbindungen oder Alkylmagnesiumhalogeniden zu den in Schritt b) hergestellten Magnesiumniederschlägen bei einer Temperatur von 25 bis 45 °C; d) Hinzufügen von Titanverbindungen zu Magnesiumniederschlägen, die Schritt c) durchlaufen haben, bei einer Temperatur von 60 bis 100 °C;

e) Hinzufügen von zweiten organischen Aluminiumverbindungen oder Elektronendonoren zu den Magnesiumniederschlägen, die Schritt d) durchlaufen haben; und

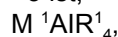
f) Filtern, Waschen und Trocknen der Magnesiumniederschlagslösung, die Schritt e) durchlaufen hat.

2. Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei den Magnesiumverbindungen von Schritt a) um Magnesiumhalogenide, Alkoxymagnesiumhalogenide, Alkoxymagnesium-Verbindungen, Aryloxymagnesium-Verbindungen oder Magnesiumcarbonate handelt.

3. Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren gemäß Anspruch 1, wobei die ersten organischen Aluminiumverbindungen von Schritt c) Verbindungen sind, die wie in der folgenden chemischen Formel 1 oder chemischen Formel 2 dargestellt werden:



wobei R^1 und R^2 , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind, X ein Halogenatom ist, $0 < m \leq 3$ ist, $0 \leq n < 3$ ist, $0 \leq p < 3$ ist, $0 \leq q < 3$ ist und $m+n+p+q = 3$ ist;



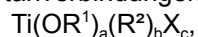
wobei $M^1 = Li, Na$ oder K ist und R^1 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren gemäß Anspruch 1, wobei die Magnesiumhalogenide von Schritt c) wie in der folgenden chemischen Formel 3 dargestellt werden:



wobei R eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und X ein Halogenatom ist.

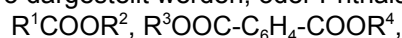
5. Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren gemäß Anspruch 1, wobei die Titanverbindungen von Schritt d) wie in der folgenden chemischen Formel 4 dargestellt werden:



wobei R^1 und R^2 Kohlenwasserstoffgruppen sind, X ein Halogenatom ist, $a+b+c = 4$ ist, $a \geq 0$ ist, $b \geq 0$ ist und $c \geq 0$ ist.

6. Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren gemäß Anspruch 1, wobei die zweiten organischen Aluminiumverbindungen von Schritt e) wie in der folgenden chemischen Formel 1 oder chemischen Formel 2 dargestellt werden.

7. Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Polymerisationskatalysatoren gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei den Elektronendonoren von Schritt e) um Verbindungen, wie sie in der folgenden chemischen Formel 5 dargestellt werden, oder Phthalsäureanhydrid handelt:



wobei R^1 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^2, R^3 und R^4 Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff sind.

8. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation, umfassend die Schritte:

a) Herstellen einer homogenen Lösung durch Rühren von:

- i) Magnesiumverbindungen;
- ii) Alkoholen mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen; und
- iii) Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln;
- b) Herstellen eines Gemischs durch Hinzufügen von Alkoholen mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen zu der in Schritt a) hergestellten homogenen Lösung; und
- c) In-Kontakt-Bringen des in Schritt b) hergestellten Gemischs mit Titanhalogenidverbindungen.

9. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, wobei die Einsatzmenge von Alkoholen mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen gemäß ii) pro Mol Magnesiumverbindungen gemäß i) von Schritt a) 0,5 bis 10 mol beträgt und die Einsatzmenge von Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln gemäß iii) 15 mol oder mehr pro Mol Magnesiumverbindung beträgt.

10. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, wobei die Magnesiumkonzentration der in Schritt a) hergestellten homogenen Lösung 5 bis 10 g/l beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, wobei die hinzugefügte Menge der Alkohole mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen von Schritt b) 0,5 bis 6 mol pro Mol Magnesiumverbindung beträgt.

12. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, wobei die Kontakttemperatur des Gemischs von Schritt c) und der Titanhalogenidverbindungen -50 bis 100 °C beträgt.

13. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, wobei es sich bei den Magnesiumverbindungen gemäß i) von Schritt a) um eine oder mehrere Verbindungen handelt, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Magnesiumhalogeniden, Alkoxy-magnesiumhalogeniden, Aryloxymagnesiumhalogeniden und Alkoxy-magnesium-Verbindungen besteht.

14. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, wobei es sich bei den Alkoholen mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen gemäß ii) von Schritt a) um einen oder mehrere Alkohole handelt, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus aliphatischen Alkoholen, arylcyclischen Alkoholen und aromatischen Alkoholen besteht.

15. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, wobei die Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel gemäß iii) von Schritt a) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, arylcyclischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffhalogeniden besteht.

16. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, wobei es sich bei den Alkoholen mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen von Schritt b) um einen oder mehrere Alkohole handelt, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, tert-Butanol und n-Pentanol besteht.

17. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, wobei die Titanhalogenidverbindungen von Schritt c) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Titan-tetrahalogeniden, wie TiCl_4 , TiBr_4 und TiI_4 , Alkoxytitantrihalogeniden, wie $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, Alkoxytitan-dihalogeniden, wie $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$, und Trialkoxytitanhalogeniden, wie $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, besteht.

18. Verfahren zur Herstellung von Titankatalysatoren für die Polyolefinpolymerisation gemäß Anspruch 8, umfassend die Schritte:

- a) Herstellen einer homogenen Magnesiumchloridlösung durch Hinzufügen von 2-Ethylhexylalkohol und Hexan zu Magnesiumchlorid, Rühren und Auflösen bei einer Temperatur von 100 bis 150 °C;
- b) Herstellen eines Gemischs durch Hinzufügen von Ethanol und Methanol zu der homogenen Magnesiumchloridlösung von Schritt a); und
- c) In-Kontakt-Bringen des Gemischs von Schritt b) mit Titan-tetrachlorid bei einer Temperatur von 10 bis 50 °C.

19. Fester Titankatalysator für die Polyolefinpolymerisation, der nach dem Herstellungsverfahren von Anspruch 8 hergestellt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen