



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 662 T2 2005.08.11**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 042 372 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 662.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP99/08018

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 950 770.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/26259

(86) PCT-Anmeldetag: 22.10.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 11.05.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.10.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 14.07.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 11.08.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 4/651**

C08F 4/654, C08F 10/00, C07C 69/38

(30) Unionspriorität:

98203733 04.11.1998 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Basell Poliolefine Italia S.p.A., Mailand/Milano, IT

(72) Erfinder:

MORINI, Giampiero, I-35100 Padova, IT;  
BALBONTIN, Giulio, I-44100 Ferrara, IT;  
GULEVICH, V., Yuri, Elkton, US

(54) Bezeichnung: **BESTANDTEILE UND KATALYSATOREN FÜR DIE OLEFINPOLYMERISATION**

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

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

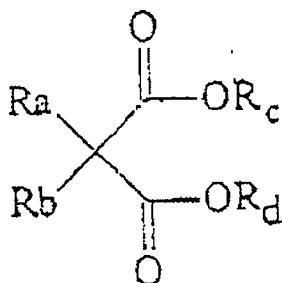
**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorkomponenten für die Polymerisation von Olefinen, die daraus erhaltenen Katalysatoren und die Verwendung der Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , worin R für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen steht. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung für die stereospezifische Polymerisation von Olefinen geeignete Katalysatorkomponenten, die Ti, Mg, Halogen und eine unter Estern von Malonsäuren (heteroatomhaltigen Malonsäureestern) ausgewählte Elektronendonatorverbindung enthalten. Mit den Katalysatorkomponenten kann man bei der Polymerisation von Olefinen und insbesondere von Propylen Polymere in hohen Ausbeuten und mit hohem isotaktischem Index, ausgedrückt in Form einer hohen Xyloolunlöslichkeit, erhalten.

**[0002]** Die Verwendung einiger Malonsäureester als interne Elektronendonatoren in Katalysatoren für die Polymerisation von Propylen ist bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

**[0003]** In der EP-A-45977 wird die Verwendung eines Malonsäureesters (2,2-Diisobutylmalonsäurediethylester) als interner Donator für einen Katalysator für die Polymerisation von Olefinen beschrieben. In der EP-A-86473 wird ein Katalysator für die Polymerisation von Olefinen beschrieben, der (a) eine Aluminiumalkylverbindung, (b) eine Elektronendonatorverbindung mit bestimmten Reaktivitätsmerkmalen gegenüber  $\text{MgCl}_2$  und (c) eine feste Katalysatorkomponente, enthaltend ein Titanhalogenid und einen unter vielen Klassen von Esterverbindungen einschließlich Malonsäureestern ausgewählten Elektronendonator auf  $\text{MgCl}_2$  geträger, enthält. In keiner der oben zitierten Anmeldungen werden heteroatomhaltige Malonsäureester beschrieben. Das Gleiche gilt für die EP-A-86644, in der die Verwendung von 2-n-Butylmalonsäurediethylester und 2-Isopropylmalonsäurediethylester als interne Donatoren in magnesiumgeträgerten Katalysatoren für die Polymerisation von Propylen beschrieben wird.

**[0004]** Aus der Analyse der in den obigen Anmeldungen angegebenen Polymerisationsergebnisse geht hervor, daß ein üblicher Nachteil bei der Verwendung der erwähnten Malonsäureester in einer immer noch ungenügenden Polymerisationsausbeute und/oder einem ungeeigneten isotaktischen Index des fertigen Polymers bestand. Dies wird auch durch die Offenbarung der JP-08157521 bestätigt. Diese Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer festen Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine durch Umsetzung einer Magnesiumverbindung, einer Titanverbindung und einer Halogenverbindung hergestellte feste Katalysatorkomponente mit einer oder mehreren Elektronendonatorverbindungen der allgemeinen Formel:



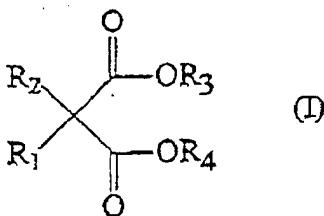
worin  $R_c$  und  $R_d$  gleich oder verschieden sind und für eine geradkettige oder verzweigtkettige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen stehen und  $R_a$  und  $R_b$  gleich oder verschieden sind und für eine gesättigte oder cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen und 3–20 Kohlenstoffatomen stehen, in Kontakt bringt. Wenngleich eine Verbesserung der Ausbeuten und des isotaktischen Index gegenüber den oben zitierten Druckschriften erhalten wird, sind die Ergebnisse für eine wirtschaftliche Verwendung der dort beschriebenen Katalysatorkomponenten immer noch nicht zufriedenstellend.

**[0005]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Polymerisationsausbeuten und der isotaktische Index des Polymers durch Verwendung von Katalysatorkomponenten, die heteroatomhaltige Malonsäureester als interne Donatoren enthalten, verbessert werden können.

**[0006]** Gegenstand der Erfindung ist daher die Bereitstellung einer festen Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , worin R für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen steht, enthaltend Mg, Ti, Halogen und einen heteroatomhaltigen Malonsäureester.

**[0007]** Unter dem Begriff Heteroatom ist jedes von C und H verschiedene Atom zusätzlich zu den von der Malonsäure stammenden Sauerstoffatomen zu verstehen.

**[0008]** Insbesondere können die Elektronendonatorverbindungen unter heteroatomhaltigen Malonsäureestern der Formel (I) ausgewählt sein:



worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder voneinander verschieden sind und für H oder eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Alkenyl-, -Cycloalkyl-, -Aryl-, -Arylalkyl- oder -Alkylarylgruppe stehen und auch zu einem Ring verbunden sein können und R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander unter linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Alkenyl-, -Cycloalkyl-, -Aryl-, -Arylalkyl- oder -Alkylarylgruppen ausgewählt sind und auch zu einem Ring verbunden sein können, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> mindestens ein Heteroatom aus der Gruppe bestehend aus Halogenen, N, Si, Ge, P und S enthält.

**[0009]** Die Heteroatome sind vorzugsweise unter F, Cl, Br und Si ausgewählt und nach einer bevorzugten Ausführungsform in den Gruppen R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> enthalten.

**[0010]** R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> stehen vorzugsweise für primäre Alkyl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, die Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugt stehen sie für primäre verzweigte Alkylgruppen, die gegebenenfalls Heteroatome enthalten. Beispiele für geeignete Gruppen R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> ohne Heteroatome sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, Neopentyl und 2-Ethylhexyl. Beispiele für geeignete Gruppen R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> mit Heteroatomen sind 2-Chlorethyl, 1-Trifluormethylethyl, 2-Trifluormethylpropyl, 2-Trimethylsilylethyl, 2-Bromethyl, 2-Trifluormethylpropyl, 4-Chlorbenzyl, 2-Fluorethyl und 3-Trimethylsilylallyl.

**[0011]** R<sub>2</sub> steht vorzugsweise, und insbesonder für den Fall, daß R<sub>1</sub> für H steht, für eine lineare oder verzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Cycloalkyl- oder -Arylalkylgruppe; besonders bevorzugt steht R<sub>2</sub> für eine sekundäre C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Cycloalkyl- oder -Arylalkylgruppe. Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (I), worin R<sub>1</sub> für H und R<sub>2</sub> für eine lineare oder verzweigte primäre C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl- oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylarylgruppe steht. R<sub>2</sub> enthält vorzugsweise mindestens ein Heteroatom. Beispiele für geeignete monosubstituierte Malonsäureesterverbindungen sind im einzelnen 2-(1-Trifluormethylethyl)malonsäurediethylester, 2-(1-Trifluormethylethyliden)malonsäurediethylester, 2-Isopropylmalonsäuredi(2-chlorethyl)ester, 2-(Trimethylsilylmethyl)malonsäurediethylester, 2-p-Chlorbenzylmalonsäurediethylester, 2-Piperidylmalonsäurediethylester, 2-(2-Ethylpiperidyl)malonsäurediethylester, 2-(1-Trifluormethyl-1-methylethyl)malonsäurediethylester, 2-*a*-Phenyl-p-(trifluormethyl)benzylmalonsäurediethylester, 2-Isopropylmalonsäuredi(2-fluorethyl)ester und 2-Ethylmalonsäuredi(2-fluorethyl)ester.

**[0012]** Unter disubstituierten Malonsäureestern sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, in denen mindestens eine der Gruppen R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> für eine primäre C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Cycloalkyl- oder -Arylalkylgruppe steht.

**[0013]** Beispiele für geeignete disubstituierte Malonsäureesterverbindungen sind im einzelnen 2-(1-Trifluormethylethyl)-2-benzylmalonsäurediethylester, 2-(1-Trifluormethylethyl)-2-methylmalonsäurediethylester, 2-Methyltrimethylsilyl-2-methylmalonsäurediethylester, 2-p-Chlorbenzyl-2-isopropylmalonsäurediethylester, 2-Piperidyl-2-methylmalonsäurediethylester, 2-(1-Trifluormethyl-1-methylethyl)-2-methylmalonsäurediethylester, 2-Isopropyl-2-isobutylmalonsäuredi(2-trimethylsilylethyl)ester und 2-Cyclohexyl-2-methylmalonsäuredi(p-chlorbenzyl)ester.

**[0014]** Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Katalysatorkomponenten, in denen es sich bei dem internen Donator um einen heteroatomhaltigen Malonsäureester handelt, hinsichtlich Ausbeuten und isotaktischen Index leistungsfähiger sind als Katalysatorkomponenten, die analoge Malonsäureester ohne Heteroatome enthalten.

**[0015]** Wie oben ausgeführt, enthalten erfindungsgemäße Katalysatorkomponenten neben dem obigen Elektronendonator Ti, Mg und Halogen. Insbesondere enthält die Katalysatorkomponente eine Titanverbindung mit mindestens einer Ti-Halogen-Bindung und die obige Elektronendonatorverbindung auf einem Mg-Halogenid

geträgert. Bei dem Magnesiumhalogenid handelt es sich vorzugsweise um  $MgCl_2$  in aktiver Form, das aus der Patentliteratur als Träger für Ziegler-Natta-Katalysatoren weithin bekannt ist. Die Verwendung dieser Verbindungen bei der Ziegler-Natta-Katalyse wurde zuerst in den Patentschriften US 4,298,718 und US 4,495,338 beschrieben. Aus diesen Patentschriften ist bekannt, daß die als Träger oder Co-Träger in Komponenten von Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Magnesiumdihalogenide in aktiver Form durch Röntgenspektren gekennzeichnet sind, in denen die Intensität der intensivsten Beugungslinie, die im Spektrum des nicht aktiven Halogenids erscheint, verringert ist und durch ein Halo ersetzt ist, dessen maximale Intensität in bezug auf die intensivere Linie zu kleineren Winkeln hin verschoben ist.

**[0016]** Als Titanverbindungen verwendet man in der erfindungsgemäßen Katalysatorkomponente vorzugsweise  $TiCl_4$  und  $TiCl_3$ ; es können aber auch Ti-Halogenidalkoholate der Formel  $(Ti(OR)_{n-y}X_y)$ , worin n für die Wertigkeit des Titans steht und y für eine Zahl zwischen 1 und n steht, eingesetzt werden.

**[0017]** Die feste Katalysatorkomponente kann nach mehreren Verfahren hergestellt werden.

**[0018]** Gemäß einem dieser Verfahren werden das Magnesiumdichlorid in wasserfreiem Zustand, die Titanverbindung und der heteroatomhaltige Malonsäureester unter Bedingungen vermahlen, unter denen die Aktivierung des Magnesiumdichlorids eintritt. Das so erhaltene Produkt kann ein- oder mehrmals bei einer Temperatur zwischen 80 und 135°C mit einem Überschuß an  $TiCl_4$  behandelt werden. Danach wird mit Kohlenwasserstofflösungsmitteln chloridionenfrei gewaschen. Gemäß einem weiteren Verfahren wird das durch gemeinsames Vermahlen des Magnesiumchlorids in wasserfreiem Zustand, der Titanverbindung und des heteroatomhaltigen Malonsäureesters erhaltene Produkt mit halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Dichlormethan usw., behandelt. Die Behandlung wird über einen Zeitraum zwischen 1 und 4 Stunden und bei einer Temperatur von 40°C bis zum Siedepunkt des halogenierten Kohlenwasserstoffs durchgeführt. Dann wird das erhaltene Produkt im allgemeinen mit inerten Kohlenwasserstofflösungsmitteln, wie Hexan, gewaschen.

**[0019]** Gemäß einem anderen Verfahren wird Magnesiumdichlorid nach gut bekannten Verfahren voraktiviert und dann bei einer Temperatur von etwa 80 bis 135°C mit einem Überschuß an  $TiCl_4$ , der einen heteroatomhaltigen Malonsäureester in Lösung enthält, behandelt. Die Behandlung mit  $TiCl_4$  wird wiederholt und der Feststoff zur Abtrennung von jeglichem nicht umgesetztem  $TiCl_4$  mit Hexan gewaschen.

**[0020]** Bei einem weiteren Verfahren setzt man Magnesiumalkoholate oder -chloridalkoholate (insbesondere gemäß US-PS 4,220,554 hergestellte Magnesiumchloridalkoholate) bei einer Temperatur von etwa 80 bis 120°C mit einem Überschuß an  $TiCl_4$ , der einen heteroatomhaltigen Malonsäureester in Lösung enthält, um.

**[0021]** Gemäß einem bevorzugten Verfahren kann man die feste Katalysatorkomponente herstellen, indem man eine Titanverbindung der Formel  $Ti(OR)_{n-y}X_y$ , worin n für die Wertigkeit des Titans steht und y für eine Zahl zwischen 1 und n steht, vorzugsweise  $TiCl_4$ , mit einem Magnesiumchlorid, das sich von einem Addukt der Formel  $MgCl_2 \cdot pROH$ , worin p für eine Zahl zwischen 0,1 und 6 steht und R für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen steht, ableitet, umsetzt. Das Addukt kann zweckmäßigerweise in Kugelform hergestellt werden, indem man Alkohol und Magnesiumchlorid in Gegenwart eines inerten, mit dem Addukt nicht mischbaren Kohlenwasserstoffs vermischt, wobei man bei der Schmelztemperatur des Addukts (100-130°C) röhrt. Dann wird die Emulsion schnell abgekühlt, wodurch das Addukt in Form von kugelförmigen Teilchen verfestigt wird. Beispiele für nach diesem Verfahren hergestellte kugelförmige Addukte werden in der US-PS 4,399,054 und der US-PS 4,469,648 beschrieben. Das so erhaltene Addukt kann direkt mit der Ti-Verbindung umgesetzt werden oder vorher noch einer kontrollierten thermischen Entalkoholisierung (80-130°C) unterworfen werden, wobei man ein Addukt erhält, in dem die Zahl der Mole Alkohol im allgemeinen unter 3 und vorzugsweise zwischen 0,1 und 2,5 liegt. Zur Umsetzung mit der Ti-Verbindung kann man das Addukt (entalkoholisiert oder als solches) in kaltem  $TiCl_4$  (im allgemeinen 0°C) suspendieren; die Mischung wird auf 80-130°C erhitzt und 0,5-2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Behandlung mit  $TiCl_4$  kann ein- oder mehrmals durchgeführt werden. Der heteroatomhaltige Malonsäureester kann während der Behandlung mit  $TiCl_4$  zugegeben werden. Die Behandlung mit der Elektronendonatorverbindung kann ein- oder mehrmals wiederholt werden.

**[0022]** Die Herstellung von Katalysatorkomponenten in Kugelform wird beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EP-A-601525 und der WO 98/44001 beschrieben.

**[0023]** Die nach dem obigen Verfahren erhaltenen festen Katalysatorkomponenten haben eine Oberfläche

(nach der BET-Methode), die im allgemeinen zwischen 20 und 500 m<sup>2</sup>/g und vorzugsweise zwischen 50 und 400 m<sup>2</sup>/g liegt, und eine Gesamtporosität (nach der BET-Methode) von mehr als 0,2 cm<sup>3</sup>/g und vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,6 cm<sup>3</sup>/g. Die durch Poren mit einem Radius bis zu 10000 Å bedingte Porosität (Hg-Methode) beträgt im allgemeinen 0,3 bis 1,5 cm<sup>3</sup>/g und vorzugsweise 0,45 bis 1 cm<sup>3</sup>/g.

**[0024]** Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen festen Katalysatorkomponente werden Magnesiumdihydrocarbyloxidverbindungen, wie Magnesiumdialkoxid oder -diaryloxid, mit einer Lösung von TiCl<sub>4</sub> in einem aromatischen Kohlenwasserstoff (wie Toluol, Xylol usw.) bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C halogeniert. Die Behandlung mit TiCl<sub>4</sub> in Lösung in aromatischem Kohlenwasserstoff kann ein- oder mehrmals wiederholt werden, und der heteroatomhaltige Malonsäureester wird während einer oder mehrerer dieser Behandlungen zugegeben.

**[0025]** Bei jedem dieser Herstellungsverfahren kann der heteroatomhaltige Malonsäureester als solcher zugegeben werden oder alternativ dazu auch durch Verwendung eines geeigneten Vorläufers, der beispielsweise mit Hilfe von bekannten chemischen Reaktionen, wie Veresterung, Umesterung usw., in die gewünschte Elektronendonatorverbindung umgewandelt werden kann, in situ hergestellt werden. Im allgemeinen wird der heteroatomhaltige Malonsäureester in einem Molverhältnis in bezug auf das MgCl<sub>2</sub> von 0,01 bis 1 und vorzugsweise von 0,05 bis 0,5 verwendet.

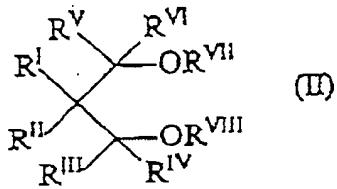
**[0026]** Die erfindungsgemäße feste Katalysatorkomponente wird durch Umsetzung mit Organoaluminiumverbindungen nach bekannten Verfahren in Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen umgewandelt.

**[0027]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist insbesondere ein Katalysator für die Polymerisation von Olefinen CH<sub>2</sub>=CHR, worin R für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen steht, enthaltend das Produkt der Umsetzung zwischen:

- (a) einer festen Katalysatorkomponente, die als wesentliche Elemente Mg, Ti und Halogen und einen heteroatomhaltigen Malonsäureester enthält;
- (b) einer Alkylaluminiumverbindung und gegebenenfalls
- (c) einer oder mehreren Elektronendonatorverbindungen (externer Donator).

**[0028]** Die Alkylaluminiumverbindung (b) wird vorzugsweise unter den Trialkylaluminiumverbindungen, wie beispielsweise Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-hexylaluminium und Tri-n-octylaluminium, ausgewählt. In Betracht kommen auch Gemische von Trialkylaluminiumverbindungen mit Alkylaluminiumhalogeniden, Alkylaluminiumhydriden oder Alkylaluminiumsesquichloriden, wie AlEt<sub>2</sub>Cl und Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.

**[0029]** Der externe Donator (c) kann von der gleichen Art sein oder sich von dem heteroatomhaltigen Malonsäureester unterscheiden. Geeignete externe Elektronendonatorverbindungen sind u.a. Siliciumverbindungen, Ether, Ester, wie 4-Ethoxybenzoësäureethylester, Amine, heterocyclische Verbindungen und insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Ketone und die 1,3-Diether der allgemeinen Formel (II):



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder voneinander verschieden sind und für Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder voneinander verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R<sup>1</sup>–R<sup>6</sup> besitzen, aber nicht für Wasserstoff stehen können; und eine oder mehrere der Gruppen R<sup>1</sup>–R<sup>8</sup> zu einem Ring verknüpft sein kann bzw. können. Besonders bevorzugt sind die 1,3-Diether, in denen R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unter C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylresten ausgewählt sind.

**[0030]** Eine andere Klasse bevorzugter externer Donatorverbindungen bilden Siliciumverbindungen der Formel R<sub>a</sub><sup>5</sup>R<sub>b</sub><sup>6</sup>Si(OR<sup>7</sup>)<sub>c</sub>, worin a und b für eine ganze Zahl von 0 bis 2 stehen, c für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und die Summe (a + b + c) gleich 4 ist und R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> für gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste mit 1–18 Kohlenstoffatomen stehen. Besonders bevorzugt sind diejenigen Siliciumverbindungen, in den a für 1 steht, b für 1 steht, c für 2 steht, mindestens einer der Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unter verzweigten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 3–10 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls Heteroatomen ausgewählt ist und R<sup>7</sup> für eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methyl, steht. Beispiele für derartige be-

vorzugte Siliciumverbindungen sind Methylcyclohexyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methyl-t-butyl-dimethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, 2-Ethylpiperidinyl-2-t-butylmethoxysilan und 1,1,1-Trifluorpropyl-2-ethylpiperidinylmethoxysilan. Bevorzugt sind außerdem auch die Siliciumverbindungen, in denen a für 0 steht, c für 3 steht, R<sup>6</sup> für eine verzweigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, gegebenenfalls mit Heteroatomen, steht und R<sup>7</sup> für Methyl steht. Beispiele für derartige bevorzugte Siliciumverbindungen sind Cyclohexyltrimethoxysilan, t-Butyltrimethoxysilan und Thexyltrimethoxysilan.

**[0031]** Die Elektronendonatorverbindung (c) wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß sich ein Molverhältnis zwischen der Organoaluminiumverbindung und der Elektronendonatorverbindung (c) von 0,1 bis 500, vorzugsweise von 1 bis 300 und besonders bevorzugt von 3 bis 100 ergibt. Wie oben erwähnt, kann man mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der (Co)polymerisation von Olefinen und insbesondere von Propylen mit hohen Ausbeuten Polymere mit hohem isotaktischem Index (ausgedrückt durch eine hohe Xylolunlöslichkeit X.U.) erhalten. Daher zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren ein hervorragendes Eigenschaftsprofil. Dies ist besonders überraschend, da die Verwendung von Malonsäureesterverbindungen ohne Heteroatome als interne Elektronendonatoren schlechtere Ergebnisse hinsichtlich Ausbeuten und/oder Xylolunlöslichkeit ergibt, wie aus den nachstehend aufgeführten Vergleichsbeispielen hervorgeht.

**[0032]** Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet daher ein Verfahren zur (Co)polymerisation von Olefinen CH<sub>2</sub>=CHR, worin R für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen steht, das in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend das Produkt der Umsetzung zwischen:

- (a) einer festen Katalysatorkomponente, enthaltend Mg, Ti, Halogen und einen heteroatomhaltigen Malonsäureester, gemäß obiger Definition;
- (b) einer Alkylaluminiumverbindung und gegebenenfalls
- (c) einer oder mehreren Elektronendonatorverbindungen (externer Donator),

durchgeführt wird.

**[0033]** Die Polymerisation kann nach einer bekannten Technik durchgeführt werden, beispielsweise als Suspensionspolymerisation unter Verwendung eines inerten Kohlenwasserstofflösungsmittels als Verdünnungsmittel, oder als Massepolymerisation unter Verwendung des flüssigen Monomers (beispielsweise Propylen) als Reaktionsmedium. Außerdem kann man die Polymerisation auch in der Gasphase durchführen, wobei man in einem oder mehreren Wirbelschichtreaktoren oder mechanisch gerührten Bettreaktoren arbeitet.

**[0034]** Die Polymerisation wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 120°C und vorzugsweise von 40 bis 80°C durchgeführt. Bei Durchführung der Polymerisation in der Gasphase liegt der Arbeitsdruck im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 MPa und vorzugsweise zwischen 1 und 5 MPa. Bei der Massepolymerisation liegt der Arbeitsdruck im allgemeinen zwischen 1 und 6 MPa und vorzugsweise zwischen 1,5 und 4 MPa. Das Molekulargewicht des Polymers kann durch Verwendung von Wasserstoff oder anderen Verbindungen, die als Kettenübertragungsmittel wirken können, reguliert werden.

**[0035]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der heteroatomhaltigen Malonsäureester der Formel (I) als Elektronendonatorverbindungen in Katalysatoren.

**[0036]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken.

#### CHARAKTERISIERUNGEN

**[0037]** Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Malonsäureester wurden durch Knoevenagel-Kondensation von halogenierten Ketonen mit Malonsäurediethylester, siehe Tetrahedron, 29, 635 (1973), und anschließende selektive Reduktion der Doppelbindung (J. March in „Advanced Organic Chemistry“, IV. Auflage (1992), S. 771–781) hergestellt. Die Malonsäureester mit einer anderen Alkoholgruppierung als Ethyl wurden durch Umesterung des entsprechenden Malonsäurediethylesters wie in Beispiel 1 der DE 2822472 beschrieben durchgeführt.

#### Allgemeine Vorschrift für die Polymerisation von Propylen

**[0038]** In einem eine Stunde mit einem Stickstoffstrom bei 70°C gespülten 4-Liter-Autoklaven wurden in Propylenstrom bei 30°C 75 ml wasserfreies Hexan mit 800 mg AlEt<sub>3</sub>, 79,8 mg Dicyclopentyldimethoxysilan und 10 mg feste Katalysatorkomponente eingetragen. Nach Verschließen des Autoklaven wurden 1,5 Nl Wasserstoff zugegeben und dann unter Röhren 1,2 kg flüssiges Propylen eingespeist. Die Temperatur wurde innerhalb von

5 Minuten auf 70°C erhöht, und die Polymerisation wurde bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von zwei Stunden durchgeführt. Nach Entfernung des nicht umgesetzten Propylens wurde das Polymer isoliert, drei Stunden bei 70°C unter Vakuum getrocknet und dann gewogen und zur Bestimmung des xylolunlöslichen Anteils (X.U.) mit o-Xylol fraktioniert.

Bestimmung des X.U.

**[0039]** 2,5 g Polymer wurden unter Rühren bei 135°C über einen Zeitraum von 30 Minuten in 250 ml o-Xylol gelöst. Dann wurde die Lösung auf 25°C abgekühlt, und nach 30 Minuten wurde das unlösliche Polymer abfiltriert. Die erhaltene Lösung wurde in einem Stickstoffstrom eingedampft, wonach der Rückstand getrocknet und gewogen wurde, um den Prozentanteil an löslichem Polymer und dann durch Differenzbildung den xylol-unlöslichen Anteil in % zu bestimmen.

BEISPIELE

Beispiele 1–5 und Vergleichsbeispiele 6–9

Herstellung fester Katalysatorkomponenten

**[0040]** In einen mit Stickstoff gespülten 500-ml-Vierhalskolben wurden bei 0°C 250 ml  $\text{TiCl}_4$  eingetragen. Unter Rühren wurden 10,0 g mikrokugelförmiges  $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (hergestellt nach dem Verfahren gemäß Bsp. 2 der US-PS 4,399,054, aber bei 3000 U/min anstelle von 10000 U/min) und 7,5 mmol Malonsäureester eingetragen. Die Temperatur wurde auf 100°C erhöht und 120 min beibehalten. Danach wurde der Rührer abgestellt, das feste Produkt absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgehebert.

**[0041]** Nach Zugabe von 250 ml frischem  $\text{TiCl}_4$  wurde die Mischung unter Rühren 60 min bei 120°C umgesetzt, wonach die überstehende Flüssigkeit abgehebert wurde. Der Feststoff wurde sechsmal mit wasserfreiem Hexan ( $6 \times 100$  ml) bei 60°C gewaschen. Schließlich wurde der Feststoff unter Vakuum getrocknet und analysiert. Die Art und Menge von Malonsäureester (Gew.-%) und die Ti-Menge (Gew.-%) in der festen Katalysatorkomponente sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1

Bsp.	Malonsäureester	Ti	
Nr.	Art	Gew.-%	Gew.-%
1	2-(1-Trifluormethylethyl)-2-methylmalonsäurediethylester	19,3	3,4
2	2-(1-Trifluormethylethyl)-malonsäurediethylester	12,3	3,8
3	2-(1-Trifluormethylethyl)-2-benzylmalonsäurediethylester	16,8	3,9
4	2-(1-Trifluormethylethyliden)malonsäurediethylester	11,4	3,7
5	2-Isopropylmalonsäuredi(2-chlorethyl)ester	13,1	3,3
Vgl. 6	2-Isopropyl-2-methylmalonsäurediethylester	12,2	3,1
Vgl. 7	2-Isopropylmalonsäurediethylester	10,8	3,2
Vgl. 8	2-Isopropylidenmalonsäurediethylester	9,6	3,1
Vgl. 9	2-Isopropyl-2-benzylmalonsäurediethylester	19,7	4,7

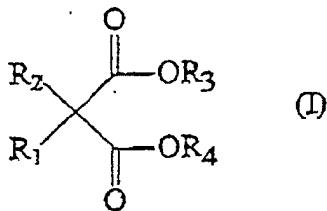
Tabelle 2

Beispiel	Ausbeute	X.U.
Nr.	Kg PP/g Kat.	Gew.-%
1	50	97,6
2	49	97,3
3	45	96,2
4	40	94,4
5	38	97,1
Vgl. 6	42	97,0
Vgl. 7	30	96,9
Vgl. 8	25	93,4
Vgl. 9	38	94,9

## Patentansprüche

1. Feste Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , worin R für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen steht, enthaltend Mg, Ti, Halogen und einen he-

teroatomhaltigen Malonsäureester, ausgewählt unter denjenigen der Formel (I):



worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder voneinander verschieden sind und für H oder eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Alkenyl-, -Cycloalkyl-, -Aryl-, -Arylalkyl- oder -Alkylarylgruppe stehen und auch zu einem Ring verbunden sein können und R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander unter linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Alkenyl-, -Cycloalkyl-, -Aryl-, -Arylalkyl- oder -Alkylarylgruppen ausgewählt sind und auch zu einem Ring verbunden sein können, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> mindestens ein Heteroatom aus der Gruppe bestehend aus Halogenen, N, Si, Ge, P und S enthält.

2. Katalysatorkomponente nach Anspruch 1, bei der die Heteroatome unter F, Cl, Br und Si ausgewählt sind.
3. Katalysatorkomponente nach Anspruch 1, bei der R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> für primäre Alkyl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen.
4. Katalysatorkomponente nach Anspruch 3, bei der R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> für primäre verzweigte Alkylgruppen stehen.
5. Katalysatorkomponente nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der R<sub>3</sub> und/oder R<sub>4</sub> Heteroatome enthalten.
6. Katalysatorkomponente nach Anspruch 1, bei der R<sub>1</sub> für H steht und R<sub>2</sub> für eine lineare oder verzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Cycloalkyl- oder -Arylalkylgruppe steht.
7. Katalysatorkomponente nach Anspruch 6, bei der R<sub>2</sub> für eine sekundäre C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Cycloalkyl- oder -Arylalkylgruppe steht.
8. Katalysatorkomponente nach Anspruch 1, bei der R<sub>1</sub> für H steht und R<sub>2</sub> für eine lineare oder verzweigte primäre C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl- oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylarylgruppe steht.
9. Katalysatorkomponenten nach einem der Ansprüche 6–8, bei denen R<sub>2</sub> ein Heteroatom enthält.
10. Katalysatorkomponenten nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei denen der heteroatomhaltige Malonsäureester aus der Gruppe bestehend aus 2-(1-Trifluormethylethyl)malonsäurediethylester, 2-(1-Trifluormethylethyliden)malonsäurediethylester, 2-Isopropylmalonsäuredi(2-chlorethyl)ester, 2-(Trimethylsilylmethyl)malonsäurediethylester, 2-p-Chlorbenzylmalonsäurediethylester, 2-Piperidylmalonsäurediethylester, 2-(2-Ethylpiperidyl)malonsäurediethylester, 2-(1-Trifluormethyl-1-methylethyl)malonsäurediethylester, 2- $\alpha$ -Phenyl-p-(trifluormethyl)benzylmalonsäurediethylester, 2-Isopropylmalonsäuredi(2-fluorethyl)ester und 2-Ethylmalonsäuredi(2-fluorethyl)ester ausgewählt ist.
11. Katalysatorkomponenten nach Anspruch 1, bei denen sowohl R<sub>1</sub> als auch R<sub>2</sub> von H verschieden sind und mindestens eine der Gruppen R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> für eine primäre C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Cycloalkyl- oder -Arylalkylgruppe steht.
12. Katalysatorkomponenten nach Anspruch 11, bei denen der heteroatomhaltige Malonsäureester aus der Gruppe bestehend aus 2-(1-Trifluormethylethyl)-2-benzylmalonsäurediethylester, 2-(1-Trifluormethylethyl)-2-methylmalonsäurediethylester, 2-Methyltrimethylsilyl-2-methylmalonsäurediethylester, 2-p-Chlorbenzyl-2-isopropylmalonsäurediethylester, 2-Piperidyl-2-methylmalonsäurediethylester, 2-(1-Trifluormethyl-1-methylethyl)-2-methylmalonsäurediethylester, 2-Isopropyl-2-isobutylmalonsäuredi(2-trimethylsilylethyl)ester und 2-Cyclohexyl-2-methylmalonsäuredi(p-chlorbenzyl)ester ausgewählt sind.
13. Feste Katalysatorkomponente nach Anspruch 1, die eine Titanverbindung mit mindestens einer Ti-Halogen-Bindung und den heteroatomhaltigen Malonsäureester auf einem Mg-Halogenid in aktiver Form geträ-

gert enthält.

14. Feste Katalysatorkomponente nach Anspruch 13, bei der es sich bei der Titanverbindung um  $TiCl_4$  oder  $TiCl_3$  handelt.

15. Feste Katalysatorkomponente nach Anspruch 1 mit Kugelform, einer Oberfläche (nach der BET-Methode) zwischen 20 und 500  $m^2/g$  und einer Gesamtporosität (nach der BET-Methode) von mehr als 0,2  $cm^3/g$ .

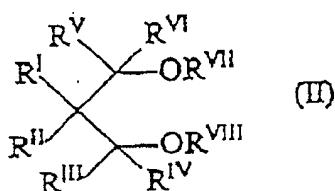
16. Katalysator für die Polymerisation von Olefinen  $CH_2=CHR$ , worin R für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen steht, enthaltend das Produkt der Umsetzung zwischen:

- (a) der festen Katalysatorkomponente nach einem der Ansprüche 1–15;
- (b) einer Alkylaluminiumverbindung und gegebenenfalls
- (c) einer oder mehreren Elektronendonatorverbindungen (externer Donator).

17. Katalysator nach Anspruch 16, bei dem es sich bei der Alkylaluminiumverbindung (b) um eine Trialkylaluminiumverbindung handelt.

18. Katalysator nach Anspruch 17, bei dem die Trialkylaluminiumverbindung aus der Gruppe bestehend aus Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-hexylaluminium und Tri-n-octylaluminium ausgewählt ist.

19. Katalysator nach Anspruch 16, bei dem der externe Donator (c) unter den 1,3-Diethern der allgemeinen Formel (II)



worin  $R^1$  und  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder voneinander verschieden sind und für Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen und  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder voneinander verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie  $R^1$ – $R^6$  besitzen, aber nicht für Wasserstoff stehen können; und eine oder mehrere der Gruppen  $R^1$ – $R^8$  zu einem Ring verknüpft sein kann bzw. können, ausgewählt ist.

20. Katalysator nach Anspruch 16, bei dem es sich bei dem externen Donator (c) um eine Siliciumverbindung der Formel  $R_a^5Rb^6Si(OR^7)_c$ , worin a und b für eine ganze Zahl von 0 bis 2 stehen, c für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht und die Summe (a + b + c) gleich 4 ist und  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  für gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste mit 1–18 Kohlenstoffatomen stehen, handelt.

21. Katalysator nach Anspruch 20, bei dem a gleich 1 ist, b gleich 1 ist und c gleich 2 ist.

22. Katalysator nach Anspruch 21, bei dem  $R^5$  und/oder  $R^6$  für gegebenenfalls Heteroatome enthaltende verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 3–10 Kohlenstoffatomen stehen und  $R^7$  für eine  $C_1$ – $C_{10}$ -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, steht.

23. Katalysator nach Anspruch 20, bei dem a gleich 0 ist, c gleich 3 ist und  $R^6$  für eine verzweigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe steht und  $R^7$  für Methyl steht.

24. Katalysator nach Anspruch 22 oder 23, bei dem die Siliciumverbindung aus der Gruppe bestehend aus Methylcyclohexyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methyl-t-butylidimethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, t-Butyltrimethoxysilan, Thexyltrimethoxysilan, 2-Ethylpiperidinyl-2-t-butylidimethoxysilan und 1,1,1-Trifluorpropyl-2-ethylpiperidinylidimethoxysilan ausgewählt ist.

25. Verfahren zur (Co)polymerisation von Olefinen  $CH_2=CHR$ , worin R für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen steht, das in Gegenwart des Katalysators nach Anspruch 16 durchgeführt wird.

26. Verwendung der heteroatomhaltigen Malonsäureester der Formel (I) als Elektronendonatorverbindun-

DE 699 18 662 T2 2005.08.11

gen in Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen