



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **257 431 A1**4(51) C 08 F 10/00  
C 08 F 4/42

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 08 F / 245 261 4	(22)	26.11.82	(44)	15.06.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	Kombinat VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, 4212, DD
(72)	Oswald, Leander, Dr. Dipl.-Chem.; Bredereck, Hartmut, Dr. Dipl.-Chem.; Pracht, Heinz, Dipl.-Chem.; Niederhausen, Michael, Dipl.-Chem.; Reihsig, Jonathan, Dr. Dipl.-Chem.; Mix, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Fuhrmann, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Wilcke, Friedrich-Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem., DD

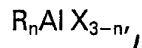
---

(54) **Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymeren**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymeren, insbesondere von Polyethylen hoher Dichte und von Ethylencopolymeren, die zur Herstellung von Spritzguß- und ausgewählten Extrusionserzeugnissen geeignet sind. Für das erfindungsgemäße Verfahren wird ein modifizierter Ziegler-Katalysator auf organischen Trägermaterialien hergestellt und verwendet, der bei sehr hoher Aktivität eine verbesserte Variation der Dichte und der molmasseabhängigen Parameter der Polymeren erlaubt. Die Übergangsmetallkomponente des Katalysators ist das Umsetzungsprodukt eines organischen Polymerträgers, der Alkalimetall-Kohlenstoff-Bindungen enthält, zunächst mit einer Aluminiumverbindung der allgemeinen Formel  $R_nAlX_{3-n}$ , in der R einen organischen Rest und X ein Halogen darstellen sowie n einen Zahlenwert von 0 bis 3 besitzt, danach mit einem Magnesiumdihalogenid und zuletzt mit einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel  $MX_nY_{m-n}$ , in der M ein Übergangsmetall der IV., V. oder VI. Nebengruppe des PSE, X und Y gleiche oder verschiedene Liganden, z. B. Halogen oder einen Organylrest, m die Wertigkeit des Übergangsmetalls und n eine Zahl zwischen Null und m darstellen.

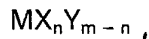
**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von Olefinhomo- und copolymeren in Gegenwart eines modifizierten Ziegler-Katalysators aus einer festen Katalysatorkomponente A und einer metallorganischen Komponente B, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zur Polymerisation eingesetzte Katalysatorkomponente A des Katalysators hergestellt wird durch Umsetzung des organischen Polymerträgers, der Alkalimetall-Kohlenstoff-Bindungen enthält, zunächst mit einer Aluminiumverbindung der allgemeinen Formel



in der

- R einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Silylakyl-, Alkylsilyl-, Amid-, Silylamidrest, einen mit Halogen, Stickstoff, Phosphor oder Sauerstoff funktionalisierten Aryl- oder funktionalisierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet,  
 X ein Halogen darstellt und  
 n ein Zahlenwert von 0-3 ist,  
 danach mit einem Magnesiumhalogenid  
 und zuletzt mit einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel



in der M ein Übergangsmetall der IV., V. oder VI. Nebengruppe des PSE bedeutet,  
 X und

Y gleiche oder verschiedene Liganden der aus Halogen, Cyclopentadienyl, -Allyl, Carbonyl, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Aralkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkadienyl, Cycloalkatrienyl, Alkenyl, Alkadienyl, Alkoxy, Aroxy, -NR'R'', -CH<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub> oder -N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bestehenden Ligandengruppe darstellen, wobei R, R' und R'' für gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste stehen,

m die Wertigkeit des Übergangsmetalls und

n eine Zahl zwischen Null und m ist.

2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Ausgangspolymere zur Herstellung des organischen Polymerträgers, der Alkalimetall-Kohlenstoff-Bindungen enthält, Polystyren, Polyalkylstyren oder deren Copolymere mit Mono- und Diolefinen, vorzugsweise mit Ethylen, Divinylbenzen, Ethyldivinylbenzen, vorzugsweise in Form der Halogenierungsprodukte der genannten Homo- und Copolymeren, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ausgangspolymeren zur Herstellung des organischen Polymerträgers in unlöslicher oder in protonenfreien Lösungsmitteln löslicher Form eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Olefinpolymerisate aus Ethylen, Propylen und höheren Homologen sowie Olefincopolymerisate aus Ethylen, vorzugsweise mit Propylen, Buten, Hexen oder Norbornen hergestellt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation in Suspension, in Lösung und in der Gasphase durchgeführt wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen mit modifizierten Ziegler-Katalysatoren, die auf organischen Trägermaterialien fixiert sind. Die Erfindung erlaubt es, vorzugsweise Polyethylen und Ethylencopolymere mit verbesserten Eigenschaften in hocheffektiven Prozessen herzustellen.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Einsatz organischer Trägerkatalysatoren für die Olefinpolymerisation ist bekannt (BE-PS 552550; GB-PS 834217; DE-OS 2848907; FR-PS 1405371; US-PS 4 147664). Dabei ist festzustellen, daß die beschriebenen Katalysatoren nur eine geringe katalytische Aktivität aufweisen. Ein weiterer entscheidender Mangel dieser Verfahren besteht in der ungenügenden Fähigkeit zur Variierung der Molmasse, Molmassenverteilung und der Dichte der Polymeren.

Zur Herstellung von Ethylenpolymeren mit breiter Molmassenverteilung ist ein Katalysator bekannt, dessen Vanadinkomponente auf Polyolefinpulver geträgert ist (DE-AS 2318583). Beschrieben ist auch die Herstellung von Polyethylen mit relativ hoher Dichte unter Verwendung eines Katalysators, der eine auf Polyethylenpulver aufgetragene Titankomponente enthält (DE-OS 1745377). Als Reduktions- und Alkylierungsmittel werden anstelle von Aluminiumorganyle Alkyle und Hydride von Silizium oder Zinn verwendet. Eine weitere Modifizierung erfahren Polyethylenträger durch Beladung mit Magnesiumchlorid in Form einer Alkanollösung und die anschließende Umsetzung mit Titantetrachlorid (US-PS 4021599). Für die Copolymeren von Ethylen mit  $\alpha$ -Olefinen wurden mit diesem Katalysator Dichten erzielt, die dem unteren Bereich der mit anderen Ziegler-Katalysatoren erhaltenen Polyethyldichten entsprachen. Auch diese Verfahren unter Verwendung organischer Trägerkatalysatoren erlauben nicht die Modifizierung mehrerer Polymerkenndaten bei gleichzeitig hoher Katalysatoraktivität. Bedeutende Fortschritte wurden in jüngster Zeit erzielt durch die Umsetzung von organischen Polymerträgern, die Alkalimetall-C-Bindungen enthalten, mit Magnesiumdihalogeniden und die anschließende Reaktion mit Übergangsmetallverbindungen (WP C 08 F 234112). Die für diese Katalysatoren beschriebene Bruttoumsatzgeschwindigkeit von 20–40 kg PE/g Ti · h · bar<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> erlaubt eine technische Polyolefinherstellung. Gleichzeitig sind wesentliche Polymerkenndaten einstellbar. Um jedoch bei bestimmten Polymereigenschaften (z. B. bei hohem Schmelzindex) auch die vom Restkatalysatorgehalt abhängigen Polymerkenndaten einhalten zu können, sind eine noch zu hohe Verweilzeit und/oder zu hoher Druck bei der Polymerisation erforderlich. Die Einstellung dieser Reaktionsbedingungen verursacht einen wesentlichen Teil der Kosten beim Bau und beim Betrieb entsprechender Anlagen.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Olefinhomopolymeren und -copolymeren mit speziellen Eigenschaften unter kostengünstigen Reaktionsbedingungen mittels Ziegler-Katalysatoren auf organischen Trägermaterialien.

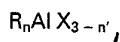
### Darlegung des Wesens der Erfindung

#### Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymerisaten zu entwickeln, bei dem modifizierte Ziegler-Katalysatoren auf organischen Trägermaterialien eingesetzt werden, die eine sehr hohe Katalysatoraktivität aufweisen und die es erlauben, gezielt Polymere mit unterschiedlichen, vorzugsweise niedrigen Molmassen, breiten Dichtebereichen, vorzugsweise hohen Dichten und sehr engen Molmassenverteilungen zu erzeugen.

#### Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch Herstellen und Verwenden eines Katalysators aus einer metallorganischen Verbindung B und einer festen Katalysatorkomponente A, wobei die Katalysatorkomponente A hergestellt wird durch Umsetzung eines organischen Polymerträgers, der Alkalimetall-Kohlenstoff-Bindungen enthält, zunächst mit einer Aluminiumverbindung der allgemeinen Formel



in der

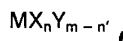
R einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Silylalkyl-, Alkylsilyl-, Amid-, Silylamidrest, einen mit Halogen, Stickstoff, Phosphor oder Sauerstoff funktionalisierten Aryl- oder  $\omega$ -funktionalisierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet,

X ein Halogen darstellt und

n ein Zahlenwert von 0–3 ist,

danach mit einem Magnesiumdihalogenid

und zuletzt mit einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel



in der

M ein Übergangsmetall der IV., V. oder VI. Nebengruppe des PSE bedeutet,

X und Y

gleiche oder verschiedene Liganden der aus Halogenen, Cyclopentadienyl,  $\pi$ -Allyl, Carbonyl, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Aralkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkadienyl, Cycloalkatrienyl, Alkoxy, Aroxy, -NR'R'', -CH<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub> oder -N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bestehenden Ligandengruppe darstellen, wobei R, R' und R'' für

gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste stehen,

m die Wertigkeit des Übergangsmetalls und

n eine Zahl zwischen Null und m ist.

Die metallorganische Komponente B, bestehend aus einem Metall der I. bis IV. Hauptgruppe oder II. Nebengruppe des PSE wird zur Aktivierung der Katalysatorkomponente A im Überschuß, vorzugsweise, im Grammatom-Verhältnis 10–200:1, bezogen auf das Übergangsmetall, nach einer speziellen Vorreaktion oder unmittelbar in den Polymerisationsreaktor in An- oder Abwesenheit des Olefins zugegeben.

Die Menge des auf der Katalysatorkomponente A fixierten Übergangsmetalls kann stark variiert werden, sie liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0,1–5,0 Gew.-% der Katalysatorkomponente A.

Als Ausgangspolymere zur Herstellung des organischen Polymerträgers, der Alkalimetall-Kohlenstoff-Bindungen enthält, können Polystyren, Polyalkylstyren oder deren Copolymere mit Mono- und Diolefinen, vorzugsweise mit Ethylen, Divinylbenzen, Ethyldivinylbenzen, in den meisten Fällen in Form der Halogenierungsprodukte der genannten Homo- und Copolymeren, eingesetzt werden. Die Ausgangspolymeren liegen entsprechend dem jeweiligen Zweck in unvernetzter unlöslicher oder in protonenfreien Solventien löslicher Form, wenig vernetzt bis hochvernetzt vor.

Der organische Polymerträger selbst kann in Abhängigkeit von seiner Herstellung bzw. als Folge eines Mahlvorganges in Kornfraktionen unter  $63\ \mu\text{m}$  bis hin zu grobem Pulver der Korngröße über  $500\ \mu\text{m}$  erhalten werden.

Die Herstellung der Olefinhomopolymeren und -copolymeren kann in Suspensionen, Lösung oder in der Gasphase erfolgen. Entsprechend der Zielstellung wird die Reaktionstemperatur im Bereich von 323 bis 433 K, bevorzugt bei 343 bis 413 K, der Reaktionsdruck im Bereich von 1 bis 50 bar, bevorzugt bei 2–10 bar und die Polymerisationszeit im Bereich 0,5 bis 10 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 2 Stunden gewählt.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

#### a) Herstellung der Titan enthaltenden Katalysatorkomponente

2 g in Tetrahydrofuran (THF) gelöstes Poly-p-bromstyren (43,5 Gew.-% Br) werden bei Raumtemperatur mit Natrium-Diphenyl behandelt. Das ausgefallene Umsetzungsprodukt wird mit 1,6 g Aluminiumtrichlorid, gelöst in THF, versetzt. Nach mehrstündigem Rühren fügt man 20 ml einer 2molaren  $\text{MgBr}_2$ -Lösung in THF hinzu und rührt mehrere Stunden weiter. Hierauf wird das festphasige Produkt abfiltriert und nacheinander mit THF und Hexan sorgfältig ausgewaschen. In Hexan erneut suspendiert wird der Feststoff mit 0,4 ml Titan-tetrachlorid umgesetzt. Die erhaltene Katalysatorkomponente wird abfiltriert, mit Hexan ausgewaschen und getrocknet.

Das staubfeine, gelb gefärbte Produkt (7 g) enthält:

1,4 Gew.-% Ti; 4,19 Gew.-% Mg; 1,42 Gew.-% Al; 6,1 Gew.-% Cl; 35,6 Gew.-% Br.

#### b) Polymerisation mittels der Titan enthaltenden Katalysatorkomponente

- Ein Rührautoklav von 2 l Rauminhalt wird mit 1 l einer Benzinfraktion, in der 3 mmol Diethylaluminiumchlorid und 27,0 mg der erfindungsgemäßen Katalysatorkomponente enthalten sind, beschickt. Sodann werden 3 bar Wasserstoff und 2 bar Ethylen aufgedrückt, und das Gemisch wird unter kräftigem Rühren auf 358 K erhitzt. Nach Erreichen der vorgesehenen Temperatur wird der Gesamtdruck durch Ethylen auf 7,6 bar, entsprechend einem Ethylen-Druck von 2,7 bar, einreguliert und durch kontinuierliches Nachspeisen während der Dauer des Versuchs konstant gehalten. Nach 1 Stunde wird die Polymerisationsreaktion durch Sperren der Ethylenzufuhr und schnelles Abkühlen abgebrochen. Nach dem Entspannen des Autoklaven wird das Polymerisat abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute von 61,7 g entspricht einer Bruttoumsatzgeschwindigkeit von  $60,4\ \text{kg PE/g Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ . Der Schmelzindex bei 5 kg Belastung ( $\text{MFI}_5$ ) liegt bei  $15,0\ \text{g}/10\ \text{min}$ . Der Quotient aus den Schmelzindizes bei 5 und 2,16 kg Belastung beträgt 3,0, was einer engen Molmassenverteilung entspricht.
- In einem zweiten Polymerisationsversuch wurden 29,0 mg der vorstehenden Katalysatorkomponente sowie 3 mmol Triisobutylaluminium als Cokatalysator eingesetzt. Die Partialdrücke von Ethylen und Wasserstoff wurden auf jeweils 3,7 bar eingestellt. Unter sonst gleichen Bedingungen wie unter 1. waren nach 1 Stunde 46,6 g Polyethylen entstanden, entsprechend  $31,0\ \text{kg PE/g Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ .  $\text{MFI}_5 = 20,5\ \text{g}/10\ \text{min}$ .

### Beispiel 2

#### a) Herstellung der Titan enthaltenden Katalysatorkomponente

Die Herstellung der Katalysatorkomponente entspricht der unter Beispiel 1 gegebenen Vorschrift, jedoch mit dem Unterschied, daß man auf das Umsetzungsprodukt von Poly-p-bromstyren und Natrium-Diphenyl anstelle von Aluminiumtrichlorid 2 ml Ethylaluminiumdichlorid einwirken läßt und daß man abschließend zur Fixierung von Titan das in Hexan suspendierte festphasige Produkt mit 0,2 ml Titan-tetrachlorid behandelt. Nach gründlichem Auswaschen mit Hexan und nach der Trocknung werden 13 g eines gelben Pulvers mit folgenden Analysenwerten erhalten

0,66 Gew.-% Ti; 5,0 Gew.-% Mg; 1,22 Gew.-% Al; 4,4 Gew.-% Cl; 39,9 Gew.-% Br.

#### b) Polymerisation

- Die Ethylenpolymerisation wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, wobei 35,0 mg der unter a) hergestellten Katalysatorkomponente und 3 mmol Diethylaluminiumchlorid verwendet werden. Die Polymerisation erfolgt wiederum bei 358 K unter einem Ethylenpartialdruck von 3,5 bar und einem Wasserstoffpartialdruck von 3,6 bar. Im Verlauf von 2 Stunden sind 90,6 g Polymeres entstanden, was einer Produktivität von  $56,0\ \text{kg PE/g Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}_{\text{C}_2\text{H}_4}$  entspricht.  $\text{MFI}_5 = 10,7\ \text{g}/10\ \text{min}$ .
- In einem zweiten Versuch werden die Formierungsbedingungen des Katalysators geändert. Die Menge und Konzentration der Katalysatorkomponenten, die Druckverhältnisse und die übrigen Parameter bleiben im Vergleich zum ersten Versuch

unverändert. Die unter a) hergestellte Katalysatorkomponente wird jedoch erst dann mit dem in der Benzinfraktion gelösten Aluminiumorganyl in Kontakt gebracht, nachdem die Reaktionstemperatur von 358 K erreicht und die Partialdrücke von Wasserstoff und Ethylen eingestellt worden sind. Im Verlauf von 2 Stunden entstehen 94,2 g Polyethylen, entsprechend einer Bruttoumsatzgeschwindigkeit von 58,3 kg PE/g Ti · h · bar<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>. MFI<sub>5</sub> = 13,1 g/10 min.

3. In einem Versuch gemäß Beispiel 2 b) 1. mit 42,6 mg der vorstehenden Katalysatorkomponente wurden als Cokatalysator 3 mmol Triisobutylaluminium verwendet. Unter den gleichen Bedingungen wie im vorausgegangenen Versuch entstanden innerhalb von 2 Stunden 36,9 g Polyethylen, entsprechend 18,6 kg PE/g Ti · h · bar<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>; MFI<sub>5</sub> = 15,4 g/10 min.

### Beispiel 3

#### a) Herstellung der Titan enthaltenden Katalysatorkomponente

Die Herstellung der Katalysatorkomponente erfolgt nach der unter Beispiel 2 gegebenen Vorschrift, jedoch mit der Änderung, daß als Organoaluminiumverbindung Ethylaluminiumsesquichlorid zur Anwendung kommt und zwar auf 2 g mit Natrium-Diphenyl behandeltes Poly-p-bromstyren (38,5 Gew.-% Br) 5 ml Ethylaluminiumsesquichlorid. Für die weiteren Umsetzungen werden bei unveränderten Reaktionsbedingungen die gleichen Mengen und Konzentrationen an Magnesiumdibromid (20 ml 2 molare MgBr<sub>2</sub>-THF-Lösung) und Titan-tetrachlorid (0,2 ml) verwendet. Nach gründlichen Auswaschen mit Hexan und nach dem Trocknungsprozeß werden 10,7 g eines graubraunen staubfeinen Pulvers mit folgenden Analysen erhalten: 0,62 Gew.-% Ti; 3,61 Gew.-% Mg; 3,06 Gew.-% Al; 13,1 Gew.-% Cl; 26,1 Gew.-% Br.

#### b) Polymerisation

1. Bei der gemäß Beispiel 1 durchgeführten Polymerisation von Ethylen kamen 58,3 mg der unter a) hergestellten Katalysatorkomponente und 3 mmol Diethylaluminiumchlorid zur Anwendung. Die Partialdrücke von Ethylen und Wasserstoff wurden auf 6,0 bar bzw. 6,2 bar eingestellt. Die Ausbeute nach 1 Stunde Polymerisation betrug 76,6 g, entsprechend 35,3 kg PE/g Ti · h · bar<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>. MFI<sub>5</sub> = 9,8 g/10 min; Dichte = 0,960 g/cm<sup>3</sup>.
3. In einem zweiten Versuch werden 42,4 g Katalysatorkomponente und Buten-1 so zugesetzt, daß der Comonomerenanteil 0,3 Vol.-% in der flüssigen Phase beträgt und während der Polymerisation konstant bleibt. Alle weiteren Bedingungen sind wie im vorangegangenen Versuch. Nach einer Polymerisationszeit von 1 Stunde werden 87,1 g Polyethylen, entsprechend einer Bruttoumsatzgeschwindigkeit von 55,2 kg PE/g Ti · h · bar<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> erhalten. MFI<sub>5</sub> = 17,1 g/10 min; Dichte = 0,953 g/cm<sup>3</sup>.
3. Ein weiterer Versuch mit 3 mmol Triisobutylaluminium anstelle von Diethylaluminiumchlorid, jedoch unter sonst gleichen Bedingungen wie unter Beispiel 3 b) 1., erbrachte bei Verwendung von 50,5 mg Katalysatorkomponente in 1 Stunde 43,6 g Polymerisat, was 23,2 kg PE/g Ti · h · bar<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> entspricht. MFI<sub>5</sub> = 20,2 g/10 min.

### Beispiel 4

#### a) Herstellung der Titan enthaltenden Katalysatorkomponente

Die Vorschrift zur Herstellung der Katalysatorkomponente entspricht derjenigen unter Beispiel 1, jedoch mit der Abwandlung, daß man auf das Umsetzungsprodukt aus 2 g löslichem Poly-p-bromstyren mit Natrium-Diphenyl 5 ml Diethylaluminiumchlorid einwirken läßt. Die Einführung des Magnesiums erfolgte durch Behandlung der in THF suspendierten heterogenisierten aluminiumorganischen Verbindung mit 20 ml einer 2 molaren Magnesiumdibromidlösung in THF. Die abschließende Stufe der Präparation der Katalysatorkomponente besteht in der Behandlung der Suspension des metallkomplexsubstituierten Polystyrens mit 0,2 ml Titan-tetrachlorid. Das mit Hexan sorgfältig ausgewaschene und getrocknete, hellgelb gefärbte Produkt (8,4 g) enthält:

0,73 Gew.-% Ti; 4,45 Gew.-% Mg; 1,21 Gew.-% Al; 5,3 Gew.-% Cl; 35,9 Gew.-% Br.

#### b) Polymerisation

1. Die Durchführung der Polymerisation des Ethylens entspricht der unter Beispiel 1 gegebenen Verfahrensweise, wobei 85,2 mg der unter a) hergestellten Katalysatorkomponente und 3 mmol Diethylaluminiumchlorid verwendet werden. Bei einem Gesamtdruck von 8,6 bar bei 358 K betragen die Partialdrücke von Ethylen und Wasserstoff jeweils 3,7 bar. Im Verlauf von 1 Stunde waren 77,2 g Polyethylen entstanden, was einer Produktivität von 33,5 kg PE/g Ti · h · bar<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> entspricht. MFI<sub>5</sub> = 10,9 g/10 min.
2. Ein zweiter Versuch wurde mit 66,6 mg Katalysatorkomponente und 3 mmol Triisobutylaluminium als Cokatalysator ausgeführt, außerdem wurden die Partialdrücke von Ethylen und Wasserstoff auf 4,1 bzw. 3,7 bar eingestellt. Nach einer Polymerisationszeit von 1 Stunde wurden 48,6 g Polyethylen isoliert, entsprechend 24,4 kg PE/g Ti · h · bar<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>. MFI<sub>5</sub> = 20,5 g/10 min.

### Beispiel 5

In einem 2-l-Rührautoklav werden 1 l Octan und 2,5 mmol Triisobutylaluminium gegeben. Nach dem Aufheizen auf 413 K wird ein Wasserstoffdruck von 2,0 bar und ein Ethylen-Druck von 4 bar eingestellt. Erst dann erfolgt die Zugabe von 16,5 mg Katalysator, hergestellt nach Beispiel 1 a). Im Verlauf von 1 Stunde entstehen 53,7 g Polymeres, entsprechend einer

Bruttoumsatzgeschwindigkeit von 58,1 kg PE/g Ti · h · bar<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>.

MFI<sub>5</sub> = 31,6 g/10 min; Dichte = 0,964 g/cm<sup>3</sup>.

### Beispiel 6

#### a) Herstellung der Titan enthaltenden Katalysatorkomponente

Die Katalysatorkomponente wird wie unter 1. beschrieben hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß man anstelle von Titan-tetrachlorid Bis-n-butoxytitandichlorid verwendet. 2 g mit Natrium-Diphenyl behandeltes Poly-p-bromstyren werden wie üblich nacheinander mit 1,6 g Aluminiumtrichlorid und 20 ml einer 2 molaren Magnesiumbromidlösung von THF umgesetzt, und das resultierende festphasige Produkt wird nach den vorgeschriebenen Reaktionszeiten mit THF und Hexan

gut ausgewaschen. Danach läßt man 0,5 ml  $(n\text{-BuO})_2\text{TiCl}_2$  in Form einer 10%igen Hexanlösung mehrere Stunden auf das Festprodukt einwirken und wäscht die Katalysatorkomponente nach dem Filtrieren mit Hexan sorgfältig aus. Nach dem Trocknen verbleiben 10 g eines staubfeinen gelben Pulvers folgender Zusammensetzung:  
0,60 Gew.-% Ti; 3,43 Gew.-% Mg; 1,73 Gew.-% Al; 9,1 Gew.-% Cl; 43,4 Gew.-% Br.

b) Polymerisation

1. Zur Austestung gemäß Beispiel 1 werden 32,0 mg der vorstehend hergestellten Katalysatorkomponente und 3 mmol Triisobutylaluminium angewendet. Bei einem Ethylen-Wasserstoff-Druckverhältnis von 3,1:3,6 bar werden in 1 Stunde 24 g Polyethylen gebildet, was einer Produktivität von  $40,2 \text{ kg PE/g Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}_{\text{C}_2\text{H}_4}$  entspricht.  $\text{MFI}_5 = 14,3 \text{ g/10 min}$ .
2. In einem zweiten Polymerisationsversuch kamen 46,2 mg der vorstehenden Katalysatorkomponente zur Anwendung und die Partialdrücke von Ethylen und Wasserstoff wurden auf 2,7 bzw. 3,6 bar eingestellt. Anstelle von Triisobutylaluminium wurden 3 mmol Diethylaluminiumchlorid eingesetzt. Nach 1 Stunde waren 9,2 g Polyethylen entstanden, entsprechend einer Bruttoumsatzgeschwindigkeit von  $12,0 \text{ kg PE/g Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ .  
 $\text{MFI}_5 = 3,4 \text{ g/10 min}$ .

**Beispiel 7**

a) Herstellung der Titan enthaltenden Katalysatorkomponente

Im Unterschied zum Beispiel 6 verwendet man zur Herstellung der Katalysatorkomponente Mono-butoxytitantrichlorid anstelle von Bis-butoxytitan dichlorid. Die zur Anwendung gekommenen Mengen von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{MgBr}_2$  sowie auch an Titanverbindung sind identisch mit den angegebenen Werten in Beispiel 6. Die Verfahrensweise zur Herstellung der Katalysatorkomponente entspricht der in Beispiel 1 gegebenen Vorschrift. Das trockene Endprodukt besteht aus 9,5 g eines dunkelgelben feinen Pulvers, dessen Analyse zu folgendem Ergebnis führte:

0,81 Gew.-% Ti; 3,78 Gew.-% Mg; 3,97 Gew.-% Al; 14,3 Gew.-% Cl; 27,3 Gew.-% Br.

b) Polymerisation

1. Die Polymerisation wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, wobei 15,5 g der unter a) hergestellten Katalysatorkomponente und 3 mmol Triisobutylaluminium als Cokatalysator verwendet werden. Die Partialdrücke wurden auf 3,1 bar für Ethylen und 3,9 bar für Wasserstoff eingestellt. Die Ausbeute an Polyethylen nach einstündiger Polymerisation betrug 30,3 g, entsprechend  $75,2 \text{ kg PE/g Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ .  
 $\text{MFI}_5 = 14,9 \text{ g/10 min}$ .
2. In einem weiteren Versuch mit 3 mmol Diethylaluminiumchlorid anstelle von Triisobutylaluminium und Partialdrücken von 3,1 bar für Ethylen und 3,6 bar für Wasserstoff ergaben 60,4 mg Katalysatorkomponente in 1 Stunde 17,7 g Polymerisat, was  $11,5 \text{ kg PE/g Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}_{\text{C}_2\text{H}_4}$  entspricht.  
 $\text{MFI}_5 = 1,8 \text{ g/10 min}$ .