



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 598 T2** 2005.02.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 978 520 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 598.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/00845**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 905 298.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/043718**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.02.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **02.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.02.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.02.2005**

(51) Int Cl.7: **C08F 4/658**  
**C08F 10/00**

(30) Unionspriorität:  
**6212698 26.02.1998 JP**

(73) Patentinhaber:  
**Toho Titanium Co., Ltd., Chigasaki, Kanagawa, JP**

(74) Vertreter:  
**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:  
**KATAOKA, T., Chigasaki-shi, Kanagawa  
253-8510, JP**

(54) Bezeichnung: **FESTER KATALYSATORBESTANDTEIL FÜR DIE OLEFINPOLYMERISATION UND KATALYSATOR**

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

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

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen festen Katalysatorbestandteil und einen Katalysator für die Polymerisation von Olefinen, mit denen ein Polymer mit einer hohen Stereoregularität in hoher Ausbeute hergestellt werden kann, sowie einen festen Katalysatorbestandteil und einen Katalysator für die Polymerisation von Olefinen, die sich durch eine hohe Aktivität auszeichnen und mit denen die Bildungsgeschwindigkeit von Polymeren mit einem geringen Molekulargewicht oder mit einer geringen Stereoregularität, die bei der Schlammpolymerisation von Propylen in dem Polymerisationslösungsmittel in geringer Menge löslich sind, gesteuert werden kann.

## Technischer Hintergrund

**[0002]** Auf dem Gebiet der Polymerisation von Olefinen wurden bisher viele feste Katalysatorbestandteile, enthaltend Magnesium, Titan, eine Elektronendonatorverbindung und ein Halogen als wesentliche Bestandteile, sowie Verfahren für die Polymerisation oder die Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators für die Polymerisation von Olefinen, umfassend den festen Katalysatorbestandteil, eine organische Aluminiumverbindung und eine organische Siliciumverbindung, vorgeschlagen. Die Veröffentlichungen JP-A-57-63310 und JP-A-57-63311 (der Ausdruck "JP-A", der hier verwendet wird, bedeutet eine "Veröffentlichung einer ungeprüften japanischen Patentanmeldung") beschreiben ein Verfahren zur Polymerisation eines Olefins mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen, bei dem ein Katalysator verwendet wird, umfassend einen festen Katalysatorbestandteil, der eine Magnesiumverbindung, eine Titanverbindung und eine Elektronendonatorverbindung enthält, eine organische Aluminiumverbindung und eine organische Siliciumverbindung mit einer Si-O-C Bindung.

**[0003]** Die Veröffentlichung JP-A-63-92614 beschreibt einen festen Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen, der hergestellt wird, indem eine Dialkoxymagnesiumverbindung, ein Diester einer aromatischen Dicarbonsäure, ein aromatischer Kohlenwasserstoff, ein Titanhalogenid und Calciumchlorid miteinander in Kontakt gebracht werden.

**[0004]** Die Veröffentlichung JP-A-1-315406 beschreibt einen Katalysator für die Polymerisation von Olefinen, umfassend einen festen Katalysatorbestandteil, der hergestellt wird, indem Titantetrachlorid mit einer Suspension von Diethoxymagnesium in einem Alkylbenzol in Kontakt gebracht wird, dann Phthalsäuredichlorid zugegeben wird und das Gemisch umgesetzt wird, um ein festes Produkt zu erhalten, und das erhaltene feste Produkt wird dann mit Titantetrachlorid in Gegenwart eines Alkylbenzols in Kontakt gebracht, eine organische Aluminiumverbindung und eine organische Siliciumverbindung, sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysators.

**[0005]** Die zuvor beschriebenen Verfahren wurden entwickelt, um eine hohe Aktivität zu erzielen, die ausreichend ist, so dass ein sogenannter "Reinigungsschritt", d. h. ein Verfahrensschritt, bei dem Katalysatorrückstände, wie z. B. Chlor und Titan, die in dem hergestellten Polymer verbleiben, entfernt werden, nicht durchgeführt werden muss, und um die Ausbeute des stereoregulären Polymers zu verbessern oder um die Katalysatoraktivität während der Polymerisation zu stabilisieren, und die angestrebten Verbesserungen wurden erzielt. In den letzten Jahren wurde jedoch eine weitere Verbesserung der Festigkeit (bzw. Starrheit) von Olefinpolymeren gefordert. Die Katalysatoren, die in den zuvor beschriebenen Prozessen verwendet werden, ermöglichen jedoch nicht die Herstellung von Polyolefinen mit der gewünschten Festigkeit.

**[0006]** Bei der Schlammpolymerisation, bei der ein Lösungsmittel verwendet wird, werden Polymere mit einem geringen Molekulargewicht oder einer geringen Stereoregularität, die in dem Polymerisationslösungsmittel löslich sind, gebildet (diese Polymere werden im Folgenden als "Polymere, die in dem Polymerisationslösungsmittel löslich sind" bezeichnet), insbesondere wird bei der Polymerisation von Propylen ein Polymer, das als "ataktisches Polypropylen" (im Folgenden als "APP" bezeichnet) bekannt ist, gebildet. Wenn die Geschwindigkeit der Bildung eines Polymers, das in dem Polymerisationslösungsmittel löslich ist, erhöht wird, wirkt sich das nachteilig auf das Herstellungsverfahren und auf die Produktionskosten aus, da die Rohre der Polymerisationsanlage während der Polymerisation verstopft werden können und, wenn das Polymer, das in dem Polymerisationslösungsmittel löslich ist, in dem Polymerprodukt verbleibt, ein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich ist, bei dem das Polymer, das in dem Polymerisationslösungsmittel löslich ist und das z. B. das Polymer klebrig macht, nach der Polymerisation aus dem Polymerprodukt entfernt wird. Die Verwendung der Katalysatoren, die in den zuvor beschriebenen Prozessen verwendet werden, führt nicht zur Lösung dieser Probleme.

**[0007]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Probleme des Standes der Technik zu lösen und einen festen Katalysatorbestandteil sowie einen Katalysator für die Polymerisation von Olefinen bereitzustellen, die sich durch eine hohe Aktivität auszeichnen und die die Geschwindigkeit, mit der sich Polymere, die in einem Polymerisationslösungsmittel löslich sind, bilden, verringern, so dass ein Polymer mit einer hohen Stereoregularität in hoher Ausbeute erhalten wird.

#### Offenbarung der Erfindung

**[0008]** Die Erfinder der vorliegenden Erfindung führten umfangreiche Untersuchungen mit dem Ziel durch, die zuvor beschriebenen Probleme des Standes der Technik zu lösen, und fanden heraus, dass, wenn Olefine unter Verwendung eines festen Katalysatorbestandteils, hergestellt aus einer Magnesiumverbindung, einer vierwertigen ein Halogen enthaltenden Titanverbindung, einem Diester einer aromatischen Dicarbonsäure, einem aromatischen Kohlenwasserstoff und einer Siliciumverbindung mit einer Hydroxygruppe, polymerisiert werden, Polymere, die in einem Polymerisationslösungsmittel löslich sind, nur mit einer geringen Geschwindigkeit gebildet werden, wobei die Aktivität des Katalysators erhalten bleibt, und dass ein Polymer mit einer hohen Stereoregularität, insbesondere bei der Schlammolymerisation, erhalten wird; die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage dieser Entdeckungen gemacht.

**[0009]** Der feste Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen entsprechend der vorliegenden Erfindung wird hergestellt, indem (a) eine Dialkoxymagnesiumverbindung (im Folgenden als "Bestandteil (a)" bezeichnet), (b) eine Titanverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel  $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$  (worin  $R^1$  eine  $C_{1-4}$  Alkylgruppe ist; X bedeutet ein Chloratom, ein Bromatom oder ein Iodatom; und n ist eine reelle Zahl im Bereich von nicht weniger als 0 bis nicht mehr als 3) (im Folgenden als "Bestandteil (b)" bezeichnet), (c) ein Diester einer aromatischen Dicarbonsäure (im Folgenden als "Bestandteil (c)" bezeichnet), (d) ein aromatischer Kohlenwasserstoff (im Folgenden als "Bestandteil (d)" bezeichnet) und (e) eine organischen Siliciumverbindung mit einer Hydroxygruppe (im Folgenden als "Bestandteil (e)" bezeichnet) miteinander in Kontakt gebracht werden.

**[0010]** Der erfindungsgemäße Katalysator für die Polymerisation von Olefinen umfasst:

(A) den zuvor beschriebenen festen Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen (im Folgenden als "fester Katalysatorbestandteil (A)" bezeichnet);

(B) eine organische Aluminiumverbindung (im Folgenden als "Bestandteil (B)" bezeichnet), dargestellt durch die allgemeine Formel:



(worin  $R^2$  eine  $C_{1-4}$  Alkylgruppe ist; Q bedeutet ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod; und p ist eine reelle Zahl im Bereich von mehr als 0 bis nicht mehr als 3); und

(C) eine organische Siliciumverbindung (im Folgenden als "Bestandteil (C)" bezeichnet), dargestellt durch die allgemeine Formel:



(worin  $R^3$  und  $R^4$ , die gleich oder verschieden sein können, eine Kohlenwasserstoffgruppe, umfassend eine  $C_{1-12}$  Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl-, Allyl-, Aralkyl- und Vinylgruppe, bedeuten; und q bedeutet 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3).

#### Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

**[0011]** Spezifische Beispiele für den Bestandteil (a), der für die Herstellung des festen Katalysatorbestandteils (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfassen Dimethoxymagnesium, Diethoxymagnesium, Dipropoxymagnesium, Dibutoxymagnesium, Ethoxymethoxymagnesium, Ethoxypropoxymagnesium, Butoxyethoxymagnesium und dgl. Diese Dialkoxymagnesiumverbindungen können erhalten werden, indem metallisches Magnesium mit einem Alkohol in Gegenwart eines Halogens oder einer ein Halogen enthaltenden Metallverbindung umgesetzt wird. Von den zuvor genannten Dialkoxymagnesiumverbindungen sind Diethoxymagnesium und Dipropoxymagnesium bevorzugt. Zwei oder mehrere der zuvor genannten Dialkoxymagnesiumverbindungen können in Kombination miteinander verwendet werden.

**[0012]** Der Bestandteil (a) kann als Granulat oder in Form eines Pulvers vorliegen, wenn er zur Herstellung

des festen Katalysatorbestandteils (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Die Teilchenform des Bestandteils (a) kann amorph oder sphärisch sein. Wenn der Bestandteil (a) in Form von sphärischen Teilchen verwendet wird, wird ein Polymerpulver mit einer besseren Teilchenform und einer engeren Teilchengrößenverteilung erhalten. Auf diese Weise kann das hergestellte Polymerpulver während der Polymerisation leicht gehandhabt werden, so dass z. B. ein Verklumpen, was bei der Verwendung eines Polymerpulvers mit feinen Teilchen auftreten kann, nicht auftritt.

**[0013]** Die zuvor genannten sphärischen Teilchen des Bestandteils (a) müssen nicht exakt sphärisch sein, und es können auch elliptische Teilchen oder kieselsteinförmige Teilchen verwendet werden. Genauer gesagt, der Formwert der Teilchen beträgt gewöhnlich nicht mehr als 3 und liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 2, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,5, wobei dieser Wert als Verhältnis der Länge  $l$  der Hauptachse zur Länge  $w$  der Nebenachse ( $l/w$ ) definiert wird.

**[0014]** Der mittlere Teilchendurchmesser des zuvor beschriebenen Bestandteils (a) liegt gewöhnlich im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$ , bevorzugt im Bereich von 5  $\mu\text{m}$  bis 150  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ . Der zuvor beschriebene Bestandteil (a) hat bevorzugt eine enge Teilchengrößenverteilung, umfassend ein weniger feines und grobes Pulver. Genauer gesagt, es ist bevorzugt, dass die Teilchengrößenverteilung Teilchen mit einer Teilchengröße von nicht mehr als 5  $\mu\text{m}$  in einer Menge von nicht mehr als 20%, bevorzugt nicht mehr als 10%, und Teilchen mit einer Teilchengröße von mindestens 100  $\mu\text{m}$  in einer Menge von nicht mehr als 10%, bevorzugt nicht mehr als 5%, umfasst. Die Teilchengrößenverteilung beträgt nicht mehr als 3 und bevorzugt nicht mehr als 2, berechnet als Wert  $\ln(D_{90}/D_{10})$  (wobei  $D_{90}$  der Teilchendurchmesser an dem Punkt ist, an dem die akkumulierte Teilchengröße 90% erreicht, und wobei  $D_{10}$  der Teilchendurchmesser an dem Punkt ist, an dem die akkumulierte Teilchengröße 10% erreicht).

**[0015]** Die Verbindung (b), die für die Herstellung des festen Katalysatorbestandteils (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfasst eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus Titantrihalogeniden und Alkoxytitanhalogeniden, dargestellt durch die allgemeine Formel  $\text{Ti}(\text{OR}^1)_n\text{X}_{4-n}$  (worin  $\text{R}^1$  eine  $\text{C}_{1-4}$  Alkylgruppe ist; X bedeutet ein Bromatom, ein Chloratom oder ein Iodatom; und  $n$  ist eine reelle Zahl im Bereich von nicht weniger als 0 bis nicht mehr als 3).

**[0016]** Spezifische Beispiele für den Bestandteil (b) umfassen Titantrihalogenide, wie z. B. Titantrichlorid, Titantribromid und Titantriiodid, und Alkoxytitanhalogenide, wie z. B. Methoxytitantrichlorid, Ethoxytitantrichlorid, Propoxytitantrichlorid, *n*-Butoxytitantrichlorid, Dimethoxytitandichlorid, Diethoxytitandichlorid, Dipropoxytitandichlorid, Di-*n*-butoxytitandichlorid, Trimethoxytitanchlorid, Triethoxytitanchlorid, Tripropoxytitanchlorid und Tri-*n*-butoxytitanchlorid. Von diesen Titanverbindungen sind Titantrihalogenide bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Titantrichlorid ( $\text{TiCl}_3$ ). Zwei oder mehrere dieser Titanverbindungen können in Kombination miteinander verwendet werden.

**[0017]** Der Bestandteil (c), der für die Herstellung des festen Katalysatorbestandteils (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfasst einen oder mehrere Diester von Phthalsäure oder Terephthalsäure.

**[0018]** Spezifische Beispiele für die Diester von Phthalsäure umfassen Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Di-*n*-propylphthalat, Diisopropylphthalat, Di-*n*-butylphthalat, Diisobutylphthalat, Ethylmethylphthalat, Methyl(isopropyl)phthalat, Ethyl(*n*-propyl)phthalat, Ethyl(*n*-butyl)phthalat, Ethyl(isobutyl)phthalat, Di-*n*-pentylphthalat, Diisopentylphthalat, Dihexylphthalat, Di-*n*-heptylphthalat, Di-*n*-octylphthalat, Bis(2,2-dimethylhexyl)phthalat, Bis(2-ethylhexyl)phthalat, Di-*n*-nonylphthalat, Diisodecylphthalat, Bis(2,2-dimethylheptyl)phthalat, *n*-Butyl(isohexyl)phthalat, *n*-Butyl(2-ethylhexyl)phthalat, *n*-Pentylhexylphthalat, *n*-Pentyl(isohexyl)phthalat, Isopentyl(heptyl)phthalat, *n*-Pentyl(2-ethylhexyl)phthalat, *n*-Pentyl(isononyl)phthalat, Isopentyl(*n*-decyl)phthalat, *n*-Pentylundecylphthalat, Isopentyl(isohexyl)phthalat, *n*-Hexyl(2-methylhexyl)phthalat, *n*-Hexyl(2-ethylhexyl)phthalat, *n*-Hexyl(isononyl)phthalat, *n*-Hexyl(*n*-decyl)phthalat, *n*-Heptyl(2-ethylhexyl)phthalat, *n*-Heptyl(isononyl)phthalat, *n*-Heptyl(neodecyl)phthalat und 2-Ethylhexyl(isononyl)phthalat. Die Diester der Phthalsäure können einzeln oder in Form einer Kombination aus zwei oder mehreren Diestern verwendet werden.

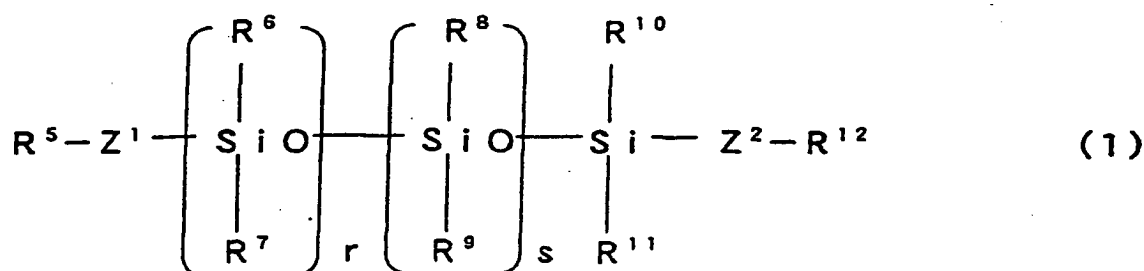
**[0019]** Spezifische Beispiele für die Diester von Terephthalsäure umfassen Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat, Di-*n*-propylterephthalat, Diisopropylterephthalat, Di-*n*-butylterephthalat, Diisobutylterephthalat, Ethylmethylterephthalat, Methyl(isopropyl)terephthalat, Ethyl(*n*-propyl)terephthalat, Ethyl(*n*-butyl)terephthalat, Ethyl(isobutyl)terephthalat, Di-*n*-pentylterephthalat, Diisopentylterephthalat, Dihexylterephthalat, Di-*n*-heptylterephthalat, Di-*n*-octylterephthalat, Bis(2,2-dimethylhexyl)terephthalat, Bis(2-ethylhexyl)terephthalat, Di-*n*-nonylterephthalat, Diisodecylterephthalat, Bis(2,2-dimethylheptyl)terephthalat, *n*-Butyl(isohexyl)terephthalat,

n-Butyl(2-ethylhexyl)terephthalat, n-Pentylhexylterephthalat, n-Pentyl(isohexyl)terephthalat, Isopentyl(heptyl)terephthalat, n-Pentyl(2-ethylhexyl)terephthalat, n-Pentyl(isononyl)terephthalat, Isopentyl(n-decyl)terephthalat, n-Pentylundecylterephthalat, Isopentyl(isohexyl)terephthalat, n-Hexyl(2-methylhexyl)terephthalat, n-Hexyl(2-ethylhexyl)terephthalat, n-Hexyl(isononyl)terephthalat, n-Hexyl(n-decyl)terephthalat, n-Heptyl(2-ethylhexyl)terephthalat, n-Heptyl(isononyl)terephthalat, n-Heptyl(neodecyl)terephthalat und 2-Ethylhexyl(isononyl)terephthalat. Die Diester der Terephthalsäure können einzeln oder in Form einer Kombination aus zwei oder mehreren Diestern verwendet werden.

**[0020]** Von diesen Diestern sind die Diester der Phthalsäure bevorzugt, und besonders bevorzugt sind Diethylphthalat, Di-n-propylphthalat, Diisopropylphthalat, Di-n-butylphthalat, Diisobutylphthalat, Di-n-octylphthalat, Bis(2-ethylhexyl)phthalat und Diisodecylphthalat.

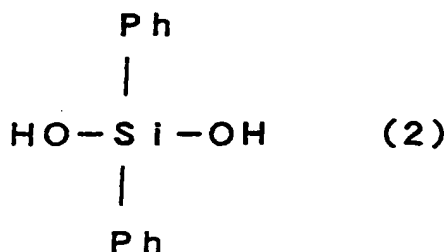
**[0021]** Der Bestandteil (d), der in dem festen Katalysatorbestandteil (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist bevorzugt ein aromatischer Kohlenwasserstoff, der bei Raumtemperatur flüssig ist. Spezifische Beispiele für solche aromatischen Kohlenwasserstoffe umfassen Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Propylbenzol und Trimethylbenzol usw. Besonders bevorzugt sind Toluol und Xylol. Ein inertes organisches Lösungsmittel, das nicht dem zuvor beschriebenen Bestandteil (d) entspricht, kann zusammen mit dem Bestandteil (d) verwendet werden. Diese inerten organischen Lösungsmittel umfassen gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Hexan, Heptan oder Cyclohexan.

**[0022]** Der Bestandteil (e), der in dem festen Katalysatorbestandteil (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfasst eine oder mehrere Siliciumverbindungen mit einer Hydroxygruppe, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1):

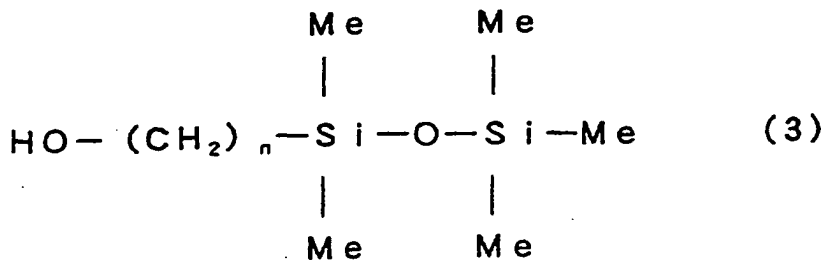


(worin  $R^5$  und  $R^{12}$ , die gleich oder verschieden sein können, eine Methylgruppe oder eine Hydroxygruppe bedeuten;  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$ , die gleich oder verschieden sein können, bedeuten eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe;  $R^9$  ist eine  $C_{1-10}$  Alkylgruppe, die mit einer Hydroxygruppe substituiert sein kann;  $Z^1$  und  $Z^2$ , die gleich oder verschieden sein können, bedeuten eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere eine  $C_{1-10}$  Alkylengruppe;  $r$  ist eine reelle Zahl im Bereich von nicht weniger als 0 bis nicht mehr als 30000;  $s$  ist eine reelle Zahl im Bereich von nicht weniger als 0 bis nicht mehr als 30000; und mindestens eine der Gruppen  $R^5$  und  $R^{12}$  ist eine Hydroxygruppe, wenn  $R^9$  keine Hydroxygruppe umfasst).

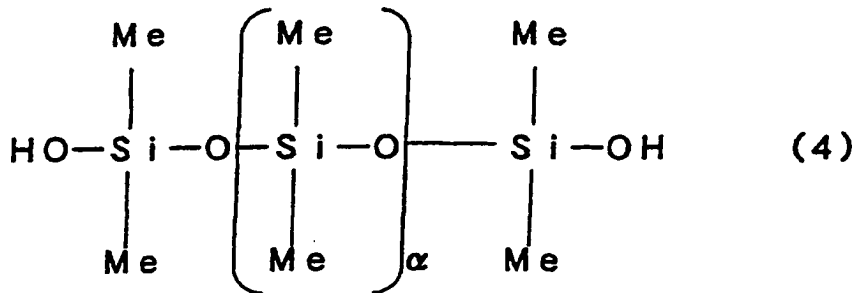
**[0023]** Spezifische Beispiele für die zuvor beschriebenen Verbindungen umfassen die Verbindungen, die durch die folgenden allgemeinen Formeln (2) bis (7) dargestellt werden:



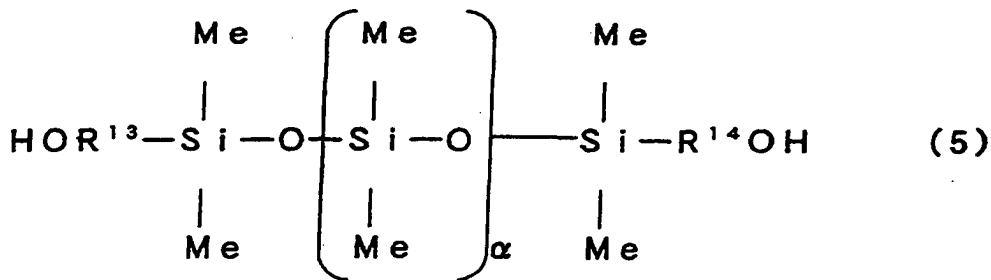
(worin Ph eine Phenylgruppe bedeutet). TSL8162 (Toshiba Silicon) kann als spezifisches Beispiel genannt werden.



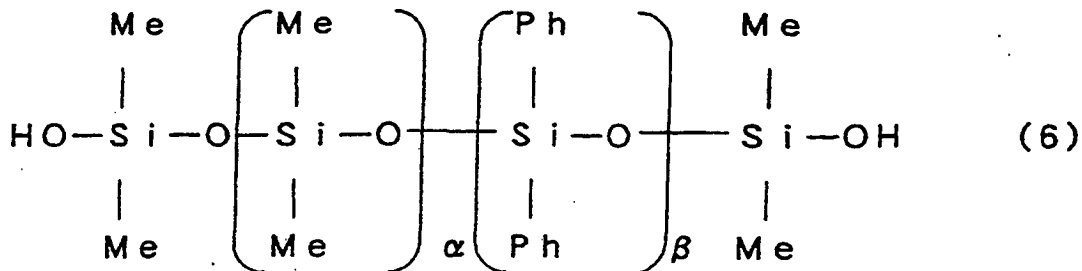
(worin Me eine Methylgruppe bedeutet und n ist 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10). TSL8238 (Toshiba Silicon) kann als spezifisches Beispiel genannt werden.



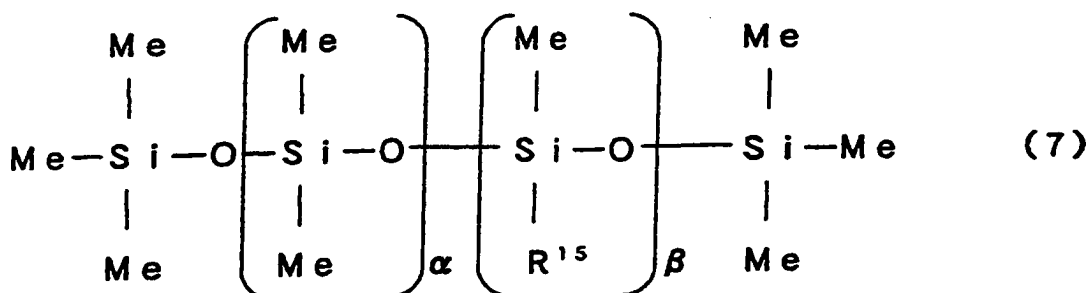
(worin Me eine Methylgruppe bedeutet;  $\alpha$  ist eine reelle Zahl im Bereich von nicht weniger als 2 bis nicht mehr als 30000). YF3800, XF3905, YF3057, YF3807, YF3802 und YF3897 (Toshiba Silicon) können als spezifische Beispiele genannt werden.



(worin  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  eine  $\text{C}_{1-10}$  Alkylengruppe bedeuten; Me und  $\alpha$  haben die gleiche Bedeutung wie zuvor beschrieben). TSF4751 (Toshiba Silicon) kann als spezifisches Beispiel genannt werden.



(worin Me, Ph und  $\alpha$  die gleiche Bedeutung wie zuvor beschrieben haben;  $\beta$  ist eine reelle Zahl im Bereich von nicht weniger als 2 bis nicht mehr als 30000). YF3804 (Toshiba Silicon) kann als spezifisches Beispiel genannt werden.



(worin Me,  $\alpha$  und  $\beta$  die gleiche Bedeutung wie zuvor beschrieben haben;  $\text{R}^{15}$  ist eine  $\text{C}_{1-10}$  Alkylgruppe mit einer

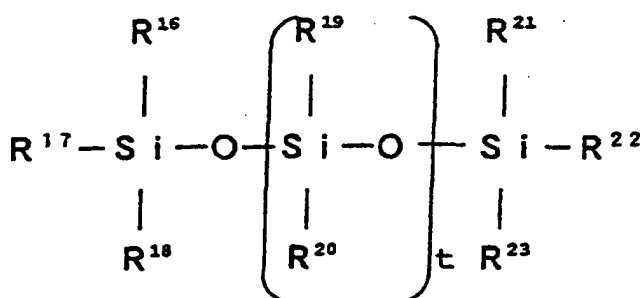
Hydroxygruppe). TSF4750 (Toshiba Silicon) kann als spezifisches Beispiel genannt werden.

**[0024]** Von den zuvor genannten Verbindungen sind XF3905, YF3800, YF3807, TSL8238, TSF4750 und TSF4751 bevorzugt.

**[0025]** Der Bestandteil (e) kann mit den anderen Bestandteilen direkt oder nachdem er mit einem organischen Lösungsmittel, umfassend einen aromatischen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Toluol oder Xylol, oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Hexan oder Heptan, verdünnt wurde in Kontakt gebracht werden.

**[0026]** Bei der Herstellung des festen Katalysatorbestandteils (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung kann ein Polysiloxan zusammen mit den zuvor beschriebenen wesentlichen Bestandteilen verwendet werden.

**[0027]** Als Polysiloxane können eine oder mehrere Verbindungen verwendet werden, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



(In dieser allgemeinen Formel ist t der mittlere Polymerisationsgrad und liegt im Bereich von 2 bis 30000. Die meisten der Gruppen R<sup>16</sup> bis R<sup>23</sup> sind Methylgruppen, und einige der Gruppen R<sup>16</sup> bis R<sup>23</sup> können mit einer Phenylgruppe, einem Wasserstoffatom, einem Rest einer höheren Fettsäure, einer Gruppe mit einer Epoxyeinheit oder einer Polyoxyalkylengruppe substituiert sein. Die Verbindungen der obigen allgemeinen Formel können ein cyclisches Polysiloxan bilden, in dem R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> jeweils eine Methylgruppe bedeuten).

**[0028]** Das Polysiloxan wird gewöhnlich als Silikonöl bezeichnet. Es ist ein geradkettiges, partiell hydriertes, cyclisches oder denaturiertes Polysiloxan mit einer Viskosität im Bereich von 2 bis 10000 cSt und bevorzugt im Bereich von 3 bis 500 cSt bei 25°C, das bei Raumtemperatur flüssig oder viskos ist.

**[0029]** Spezifische Beispiele für die Polysiloxane umfassen Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan als Beispiele für geradkettige Polysiloxane, Methylwasserstoffpolysiloxan mit einem Hydrierungsgrad im Bereich von 10 bis 80% als Beispiel für ein partiell hydriertes Polysiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, 2,4,6-Trimethylcyclotrisiloxan und 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan als Beispiele für cyclische Polysiloxane, und mit einer Gruppe einer höheren Fettsäure substituiertes Dimethylsiloxan, mit einer Epoxygruppe substituiertes Dimethylsiloxan und mit einer Polyoxyalkylengruppe substituiertes Dimethylsiloxan als Beispiele für denaturierte Polysiloxane.

**[0030]** Die Bestandteile werden in einem Gefäß mit einem Rührer, einer Vorrichtung zum Ableiten von Wasser usw. unter einer inerten Atmosphäre miteinander in Kontakt gebracht. Die Temperatur beim Inkontaktbringen kann niedrig sein und z. B. bei Raumtemperatur liegen, wenn die Bestandteile, nachdem sie in Kontakt miteinander gebracht wurden oder dispergiert oder suspendiert wurden, einfach unter Rühren miteinander vermischt werden. Wenn nach dem Inkontaktbringen jedoch eine Umsetzung durchgeführt wird, um ein Produkt zu erhalten, liegt die Temperatur beim Inkontaktbringen bevorzugt im Bereich von 40 bis 130°C. Wenn die Reaktionstemperatur unterhalb von 40°C liegt, verläuft die Umsetzung nicht vollständig und die Ausbeute an erhaltenem festen Bestandteil ist gering. Wenn andererseits die Reaktionstemperatur oberhalb von 130°C liegt, kann die Reaktion nur schwer gesteuert werden, da das bei der Umsetzung verwendete Lösungsmittel schnell verdampft. Die Reaktionszeit beträgt gewöhnlich 1 Minute oder mehr und liegt bevorzugt im Bereich von 10 Minuten bis 100 Stunden, besonders bevorzugt im Bereich von 30 Minuten bis 50 Stunden.

**[0031]** Die Reihenfolge, in der die Bestandteile bei der Herstellung des festen Katalysatorbestandteils (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung miteinander in Kontakt gebracht werden, wird im Folgenden beschrieben:

- (1) Der Bestandteil (a) wird mit dem Bestandteil (d) suspendiert, und der Bestandteil (e) wird dazugegeben, nachdem der Bestandteil (b) und der Bestandteil (c) mit der Suspension in Kontakt gebracht wurden.

- (2) Der Bestandteil (a) wird mit dem Bestandteil (d) suspendiert, und der Bestandteil (b) und der Bestandteil (c) werden dazugegeben, nachdem der Bestandteil (e) mit der Suspension in Kontakt gebracht wurde.
- (3) Der Bestandteil (a) und der Bestandteil (c) werden mit dem Bestandteil (d) suspendiert, und die Suspension wird zu dem Bestandteil (b) gegeben, und dann wird der Bestandteil (e) dazugegeben.
- (4) Der Bestandteil (a) und der Bestandteil (e) werden mit dem Bestandteil (d) suspendiert, und der Bestandteil (b) und der Bestandteil (c) werden mit der Suspension in Kontakt gebracht.
- (5) Der Bestandteil (a) wird mit dem Bestandteil (d) suspendiert, und der Bestandteil (b), der Bestandteil (d) und der Bestandteil (e) werden zugegeben, nachdem der Bestandteil (b) und der Bestandteil (c) mit der Suspension in Kontakt gebracht wurden.
- (6) Der Bestandteil (a) wird mit dem Bestandteil (d) suspendiert, und der Bestandteil (b), der Bestandteil (d) und der Bestandteil (e) werden zugegeben, nachdem der Bestandteil (b) und der Bestandteil (c) mit der Suspension in Kontakt gebracht wurden, und der auf diese Weise erhaltene feste Bestandteil wird mit dem Bestandteil (d)

**[0032]** Bei den zuvor beschriebenen Verfahren können die Bestandteile in den verschiedenen Schritten mehrfach verwendet werden.

#### Beispiele für bevorzugte Verfahren zur Herstellung des festen Katalysatorbestandteils

(A) entsprechend der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden angegeben:

(1) Der Bestandteil (a) wird mit dem Bestandteil (d) suspendiert, und die Suspension wird bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $-10$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ , mit dem Bestandteil (b) in Kontakt gebracht. Die Suspension wird bei einer Temperatur im Bereich von  $0$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $60$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Vor oder nach dem Zugeben des Bestandteils (b) zu der Suspension wird der Bestandteil (c) bzw. ein Gemisch davon bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  zugegeben, um ein festes Produkt zu erhalten. Das feste Produkt wird bevorzugt mit einer Kohlenwasserstoffverbindung, die bei Raumtemperatur flüssig ist, gewaschen. Danach wird das feste Produkt, nach dem Suspendieren des festen Produktes mit dem Bestandteil (d), bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $-10$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  mit dem Bestandteil (e) in Kontakt gebracht. Es ist bevorzugt, dass der Bestandteil (b) weiterhin zugegeben und bei einer Temperatur im Bereich von  $0$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $60$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  umgesetzt wird. Bei diesem Schritt kann, vor oder nach der Zugabe des festen Produktes zu dem Bestandteil (b), der Bestandteil (c) oder ein Gemisch davon bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  zugegeben werden. In jedem der zuvor beschriebenen Schritte kann ein Polysiloxan verwendet werden. Obwohl die Reaktionszeit für die Reaktion in Gegenwart des Bestandteils (b) in jedem der zuvor beschriebenen Schritte nicht auf eine bestimmte Reaktionszeit beschränkt ist, liegt die Reaktionszeit gewöhnlich im Bereich von 1 Minute bis 100 Stunden und bevorzugt im Bereich von 30 Minuten bis 50 Stunden.

(2) Der Bestandteil (a) und der Bestandteil (c) oder ein Gemisch davon werden mit dem Bestandteil (d) suspendiert, und die Suspension wird bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $-10$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  mit dem Bestandteil (b) in Kontakt gebracht. Die Suspension wird bei einer Temperatur im Bereich von  $0$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $60$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  umgesetzt, um ein festes Produkt zu erhalten. Vor oder nach dem Zugeben des Bestandteils (b) zu der Suspension wird der Bestandteil (c) bzw. ein Gemisch davon bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  zugegeben. Das feste Produkt wird bevorzugt mit einer Kohlenwasserstoffverbindung, die bei Raumtemperatur flüssig ist, gewaschen. Danach wird das feste Produkt, nach dem Suspendieren des festen Produktes mit dem Bestandteil (d), bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $-10$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  mit dem Bestandteil (e) in Kontakt gebracht. Es ist bevorzugt, dass der Bestandteil (b) bei einer Temperatur im Bereich von  $0$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $60$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  weiterhin zugegeben wird. Es ist bevorzugt, dass, vor oder nach dem Inkontaktbringen des Bestandteils (b) mit dem festen Produkt, der Bestandteil (c) oder ein Gemisch davon bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  zugegeben wird. In jedem der zuvor beschriebenen Schritte kann ein Polysiloxan verwendet werden. Obwohl die Reaktionszeit für die Reaktion in Gegenwart des Bestandteils (b) in jedem der zuvor beschriebenen Schritte nicht auf eine bestimmte Reaktionszeit beschränkt ist, liegt die Reaktionszeit gewöhnlich im Bereich von 1 Minute bis 100 Stunden und bevorzugt im Bereich von 30 Minuten bis 50 Stunden.

**[0033]** Wie zuvor beschrieben wurde, wird die organische Siliciumverbindung mit einer Hydroxygruppe, die

als Bestandteil (e) verwendet wird, mit den anderen Bestandteilen entsprechend der vorliegenden Erfindung in Kontakt gebracht. Es ist bevorzugt, dass der Bestandteil (e) zusammen mit dem Bestandteil (b) mit den anderen Bestandteilen in Kontakt gebracht wird oder dass der Bestandteil (b) zugegeben wird, nachdem der Bestandteil (e) zugegeben wurde, um die Effekte der vorliegenden Erfindung zu erzielen. Es ist ebenfalls bevorzugt, dass der Bestandteil (b) zwei oder mehrere Male zugegeben wird, so dass die Katalysatoraktivität verbessert wird, und dass der Bestandteil (e) zugegeben wird, wenn der Bestandteil (b) das zweite oder weitere Mal zugegeben wird.

**[0034]** Die Menge jedes Bestandteils, die bei der Herstellung des festen Katalysatorbestandteils (A) verwendet wird, ist nicht auf bestimmte Mengen beschränkt und hängt von dem Herstellungsverfahren ab. Es ist bevorzugt, dass die folgenden Mengen verwendet werden: Der Anteil des Bestandteils (b) liegt im Bereich von 0,5 bis 100 Mol, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 Mol und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Mol pro Mol des Bestandteils (a). Der Anteil des Bestandteils (c) liegt im Bereich von 0,001 bis 10 Mol, bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 1 Mol und besonders bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 0,6 Mol pro Mol des Bestandteils (a). Der Anteil des Bestandteils (d) liegt im Bereich von 0,001 bis 500 Mol, bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 100 Mol und besonders bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 10 Mol pro Mol des Bestandteils (a). Der Anteil des Bestandteils (e) liegt im Bereich von 0,001 bis 1000 ml, bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 800 ml und besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 500 ml pro Mol des Bestandteils (a).

**[0035]** Die folgenden Bestandteile und die folgenden Kombinationen von Bestandteilen werden bei der Herstellung des festen Katalysatorbestandteils (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt verwendet: der Bestandteil (a) ist Diethoxymagnesium und/oder Dipropoxymagnesium, der Bestandteil (b) ist Titantetrachlorid, der Bestandteil (c) ist ein Diester von Phthalsäure, bevorzugt mindestens ein Ester, ausgewählt aus Diethylphthalat, Di-n-propylphthalat, Di-n-butylphthalat, Diisobutylphthalat, Di-n-octylphthalat, Bis(2-ethylhexyl)phthalat und Diisodecylphthalat, der Bestandteil (d) ist Toluol oder Xylol, und der Bestandteil (e) ist mindestens ein Material, ausgewählt aus XF3905, YF3800, YF3807, TSL8238, TSF4750 und TSF4751, oder eine Verbindung mit einer ähnlichen Struktur.

**[0036]** Wenn die zuvor beschriebenen Bestandteile in dem erfindungsgemäßen Verfahren in den zuvor beschriebenen Mengen verwendet werden, führt die Verwendung des festen Katalysatorbestandteils (A) entsprechend der vorliegenden Erfindung dazu, dass die Bildungsgeschwindigkeit von Polymeren, die in dem Polymerisationslösungsmittel löslich sind, sehr gering ist, ohne dass die Eigenschaften des Katalysators, wie z. B. die Katalysatoraktivität, und die Stereoregularität verschlechtert werden.

**[0037]** Die Verbindung (B), die bei der Herstellung des Katalysators für die Polymerisation von Olefinen entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eine organische Aluminiumverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel  $R^2_p AlQ_{3-p}$  (worin  $R^2$  eine  $C_{1-4}$  Alkylgruppe ist; Q bedeutet ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, wie z. B. Brom, Chlor oder Iod; und p ist eine reelle Zahl im Bereich von mehr als 0 bis nicht mehr als 3). Spezifische Beispiele für die Verbindung (B) umfassen Triethylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Triisobutylaluminium, Diethylaluminiumbromid und Diethylaluminiumhydrid. Diese organischen Aluminiumverbindungen können allein oder als Gemisch von zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden. Von diesen organischen Aluminiumverbindungen sind Triethylaluminium und Triisobutylaluminium besonders bevorzugt.

**[0038]** Die Verbindung (C), die bei der Herstellung des Katalysators für die Polymerisation von Olefinen entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eine organische Siliciumverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel  $R^3_q Si(OR^4)_{4-q}$  (worin  $R^3$  und  $R^4$ , die gleich oder verschieden sein können, eine  $C_{1-12}$  Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl-, Allyl-, Aralkyl- oder Vinylgruppe bedeuten; und q bedeutet 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3).

**[0039]** Beispiele für bevorzugte Kohlenwasserstoffgruppen, dargestellt durch  $R^3$ , umfassen eine  $C_{1-12}$  Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Aralkylgruppe, und Beispiele für bevorzugte Kohlenwasserstoffgruppen, dargestellt durch  $R^4$ , umfassen eine  $C_{1-12}$  Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Aralkylgruppe. Spezifische Beispiele für die organischen Siliciumverbindungen umfassen Phenylalkoxysilane, Alkylalkoxysilane, Phenylalkylalkoxysilane, Cycloalkylalkoxysilane und Cycloalkylalkylalkoxysilane.

**[0040]** Spezifische Beispiele für die zuvor beschriebenen organischen Siliciumverbindungen umfassen Trimethylethoxysilan, Tri-n-propylmethoxysilan, Tri-n-propylethoxysilan, Tri-n-butylmethoxysilan, Triisobutylmethoxysilan, Tri-t-butylmethoxysilan, Tri-n-butylethoxysilan, Tricyclohexylmethoxysilan, Tricyclohexylethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Di-n-propyldimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan,

Di-n-propyldiethoxysilan, Diisopropyldiethoxysilan, Di-n-butyldimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Di-t-butyldimethoxysilan, Di-n-butyldiethoxysilan, n-Butylmethyldimethoxysilan, Bis(2-ethylhexyl)dimethoxysilan, Bis(2-ethylhexyl)diethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Dicyclohexyldiethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, Dicyclopentyldiethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyldiethoxysilan, Cyclohexylethyldimethoxysilan, Cyclohexyl(isopropyl)dimethoxysilan, Cyclohexylethyldiethoxysilan, Cyclopentylmethyldimethoxysilan, Cyclopentylmethyldiethoxysilan, Cyclopentylethyldiethoxysilan, Cyclopentyl(isopropyl)dimethoxysilan, Cyclohexyl(n-pentyl)dimethoxysilan, Cyclohexyl(n-pentyl)diethoxysilan, Cyclopentyl(isobutyl)dimethoxysilan, Cyclohexyl(n-propyl)dimethoxysilan, Cyclohexyl(n-propyl)diethoxysilan, Cyclohexyl(n-butyl)diethoxysilan, Cyclohexyl(isobutyl)dimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan, Phenylethyldimethoxysilan, Phenylethyldiethoxysilan, Cyclohexyldimethylmethoxysilan, Cyclohexyldiethylmethoxysilan, Cyclohexyldiethylethoxysilan, 2-Ethylhexyltrimethoxysilan, 2-Ethylhexyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, Isopropyltrimethoxysilan, Isopropyltriethoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, t-Butyltrimethoxysilan, n-Butyltriethoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclohexyltriethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, Cyclopentyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 2-Ethylhexyltrimethoxysilan, 2-Ethylhexyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyldimethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyldiethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyldipropoxysilan, 3-Methylcyclohexylcyclopentyldimethoxysilan, 4-Methylcyclohexylcyclopentyldimethoxysilan, 3,5-Dimethylcyclohexylcyclopentyldimethoxysilan, 3-Methylcyclohexylcyclohexyldimethoxysilan, Bis(3-methylcyclohexyl)dimethoxysilan, 4-Methylcyclohexylcyclohexyldimethoxysilan, Bis(4-methylcyclohexyl)dimethoxysilan, 3,5-Dimethylcyclohexylcyclohexyldimethoxysilan, Bis(3,5-dimethylcyclohexyl)dimethoxysilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan und Tetrabutoxysilan. Von diesen organischen Siliciumverbindungen sind Di-n-propyldimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Di-n-butyldimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Di-t-butyldimethoxysilan, Di-n-butyldiethoxysilan, t-Butyltrimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Dicyclohexyldiethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyldiethoxysilan, Cyclohexylethyldimethoxysilan, Cyclohexylethyldiethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, Dicyclopentyldiethoxysilan, Cyclopentylmethyldimethoxysilan, Cyclopentylmethyldiethoxysilan, Cyclopentylethyldiethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyldimethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyldiethoxysilan, 3-Methylcyclohexylcyclopentyldimethoxysilan, 4-Methylcyclohexylcyclopentyldimethoxysilan und 3,5-Dimethylcyclopentyldimethoxysilan bevorzugt. Diese Verbindungen (C) können allein oder in Form eines Gemisches aus zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden.

**[0041]** Die Homopolymerisation oder die Copolymerisation von z. B. Propylen wird in Gegenwart eines Katalysators, hergestellt aus dem zuvor beschriebenen festen Katalysatorbestandteil (A), der Verbindung (B) und der Verbindung (C), durchgeführt, um Olefine unter Verwendung des Katalysators zum Herstellen von Olefinpolymeren entsprechend der vorliegenden Erfindung herzustellen. Das Verhältnis der verschiedenen Bestandteile untereinander ist nicht auf bestimmte Verhältnisse beschränkt und kann geeignet gewählt werden, so dass die erfindungsgemäßen Effekte erzielt werden. Der Anteil des Bestandteils (B) liegt gewöhnlich im Bereich von 1 bis 1000 Mol und bevorzugt im Bereich von 50 bis 800 Mol pro Mol Titanatome in dem festen Katalysatorbestandteil (A). Der Anteil des Bestandteils (C) liegt im Bereich von 0,002 bis 10 Mol, bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 2 Mol und besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,5 Mol pro Mol des Bestandteils (B).

**[0042]** Die Reihenfolge, in der die Bestandteile miteinander in Kontakt gebracht werden, kann beliebig gewählt werden. Es ist bevorzugt, dass der Bestandteil (B) zuerst in eine Polymerisationsvorrichtung eingebracht wird und dann mit der Verbindung (C) in Kontakt gebracht wird, und danach wird der feste Katalysatorbestandteil (A) zugegeben.

**[0043]** Das Polymerisationsverfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung kann in Gegenwart oder in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Das Olefinmonomer kann entweder in gasförmigem Zustand oder in flüssigem Zustand verwendet werden. Weiterhin kann Wasserstoff während der Polymerisation als Molekulargewichtseinstellmittel zugegeben werden, um das Molekulargewicht zu steuern. Die Polymerisation kann aber auch durchgeführt werden, ohne dass ein Molekulargewichtseinstellmittel verwendet wird. Die Polymerisationstemperatur liegt nicht oberhalb von 200°C und bevorzugt nicht oberhalb von 100°C. Der Polymerisationsdruck liegt nicht oberhalb von 10 MPa und bevorzugt nicht oberhalb von 5 MPa. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder chargenweise durchgeführt werden. Die Polymerisationsreaktion kann in einem Schritt oder in zwei oder mehreren Schritten durchgeführt werden.

**[0044]** Beispiele für die Olefine, die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators homopolymerisiert oder copolymerisiert werden können, umfassen geradkettige Olefine, wie z. B. Ethylen, Propylen, 1-Bu-

ten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen, verzweigte Olefine, wie z. B. 3-Methyl-1-buten und 4-Methyl-1-penten, Diene, wie z. B. Butadien, Vinylcyclopentan und Vinylcyclohexan. Der Katalysator entsprechend der vorliegenden Erfindung wird besonders bevorzugt bei der Polymerisation von Ethylen oder Propylen verwendet. Die zuvor genannten Olefine können einzeln oder in Form eines Gemisches aus zwei oder mehreren Olefinen verwendet werden.

**[0045]** Die Polymerisation (im Folgenden als "Hauptpolymerisation" bezeichnet) von Olefinen in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysators, hergestellt aus dem zuvor beschriebenen festen Katalysatorbestandteil (A) und der Verbindung (B) und wahlweise der Verbindung (C), wird bevorzugt nach einer Vorpolymerisation durchgeführt, um die Katalysatoraktivität, die Stereoregularität und die Teilcheneigenschaften des hergestellten Polymers weiterhin zu verbessern. Die Olefine, die bei der Vorpolymerisation verwendet werden, können den Olefinen entsprechen, die auch bei der Hauptpolymerisation verwendet werden, oder andere Monomere sein, wie z. B. Styrol.

**[0046]** Die Reihenfolge, mit der die Bestandteile und Monomere bei der Vorpolymerisation miteinander in Kontakt gebracht werden, kann beliebig gewählt werden. Es ist bevorzugt, dass die Verbindung (B) in die Vorpolymerisationsvorrichtung eingebracht wird, in der sich ein Inertgas oder ein zu polymerisierendes gasförmiges Olefin befindet, danach wird der feste Katalysatorbestandteil (A) zugegeben und dann werden ein oder mehrere Olefine zugegeben. Wenn die Vorpolymerisation in Gegenwart der organischen Siliciumverbindung durchgeführt wird, ist es bevorzugt, dass die Verbindung (B) in die Vorpolymerisationsvorrichtung eingebracht wird, in der sich ein Inertgas oder ein zu polymerisierendes gasförmiges Olefin befindet, und nach der Zugabe der Verbindung (C) und der darauffolgenden Zugabe des festen Katalysatorbestandteils (A) werden ein oder mehrere Olefine zugegeben.

#### Beispiele

**[0047]** Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden genauer anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben.

#### Bewertung der Polymerisation

**[0048]** Die Bewertung der Schlammpolymerisation von Propylen wurde durchgeführt, indem der Katalysator für die Polymerisation von Olefinen entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wurde, und die Polymerisationsaktivität pro festem Katalysatorbestandteil und die Menge an Polymer, die ungelöst blieb, wenn das erhaltene Polymer 6 Stunden lang mit siedendem n-Heptan in einer Soxhlet-Extraktionsvorrichtung extrahiert wurde (HI), sowie die Geschwindigkeit, mit der sich Polymere, die in dem Polymerisationslösungsmittel löslich sind, bildeten, wurden gemessen. Die Polymerisationsaktivität, HI und die Geschwindigkeit der Bildung löslicher Bestandteile wurden entsprechend den folgenden Gleichungen (8) bis (10) berechnet. Der Schmelzindex (MI) und die Schüttdichte (BD) des erhaltenen Polymers wurden ebenfalls gemessen. Die Bestimmungen von MI und BD wurden jeweils entsprechend den Messvorschriften JIS K 7210 und JIS K 6721 durchgeführt.

$$\text{Polymerisationsaktivität (g PP/g Kat.)} = \frac{a(g) + c(g)}{\text{fester Katalysatorbestandteil (g)}} \quad (8)$$

$$\text{HI (Gew.-%)} = \frac{b(g)}{a(g)} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{Geschwindigkeit der Bildung löslicher Bestandteile (Gew.-%)} = \frac{c(g)}{a(g) + c(g)} \times 100 \quad (10)$$

**[0049]** In den Gleichungen (8) bis (10) ist a das Gewicht des festen Polymers, erhalten nach Beendigung der Polymerisationsreaktion, b ist das Gewicht des ungelösten Polymers, wenn das feste Polymer, erhalten nach Beendigung der Polymerisationsreaktion, 6 Stunden lang mit siedendem n-Heptan extrahiert worden war, und c ist die Menge des in dem Polymerisationslösungsmittel gelösten Polymers, das nach Beendigung der Polymerisationsreaktion mittels Filtration abgetrennt wurde.

#### BEISPIEL 1

##### Herstellung des festen Katalysatorbestandteils

**[0050]** In einen 2000 ml Rundkolben, ausgestattet mit einem Rührer, in dem die Luft vollständig durch Stick-

stoffgas ersetzt worden war, wurden 100 g Diethoxymagnesium und 800 ml Toluol eingebracht, und dann wurden 200 ml Titan-tetrachlorid zugegeben. Das flüssige Gemisch wurde 1 Stunde lang bei einer Temperatur von 30°C gerührt. Dann wurden jeweils bei 50°C, 70°C und 85°C 52 ml Bis(2-ethylhexyl)phthalat, 2,0 ml Diethylphthalat und 40 ml Polysiloxan (TSF451-100, hergestellt von Toshiba Silicon) zu dem Gemisch gegeben. Die Temperatur des Reaktionssystems wurde auf 110°C erhöht, und dann wurde das Gemisch 1,5 Stunden lang unter Rühren umgesetzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die überstehende Lösung entfernt, 800 ml Toluol und 200 ml Titan-tetrachlorid wurden erneut zu dem Reaktionssystem gegeben, und das Gemisch wurde 15 Minuten lang bei 110°C umgesetzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das erhaltene Produkt mit Toluol gewaschen, und 800 ml Toluol, 200 ml Titan-tetrachlorid und 50 ml Polysiloxandiol (YF3800, Toshiba Silicon) wurden erneut zugegeben. Das Gemisch wurde dann auf 100°C erwärmt und 2 Stunden lang unter Rühren umgesetzt. Dann wurde das erhaltene Produkt mit n-Heptan gewaschen, mittels Filtration abgetrennt und getrocknet, wobei ein pulverförmiger fester Katalysatorbestandteil (A) erhalten wurde. Dann wurde der Titangehalt des festen Katalysatorbestandteils (A) gemessen. Dabei ergab sich ein Gehalt von 1,91 Gew.-%.

#### Polymerisation

**[0051]** In einen 1500 ml Druckbehälter, ausgestattet mit einem Rührer, in dem die Luft vollständig durch Stickstoffgas ersetzt worden war, wurden unter Rühren 700 ml n-Heptan und dann 2,1 mMol Triethylaluminium, 0,21 mMol Cyclohexylmethyldimethoxysilan und der zuvor beschriebene feste Katalysatorbestandteil (A) in einer Menge von 0,0053 mMol, bezogen auf die Titanatome, eingebracht, um einen Polymerisationskatalysator herzustellen. Danach wurde das Polymerisationssystem mit Propylengas bis 0,1 MPa unter Druck gesetzt, und die Vorpolymerisation wurde 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt. Dann wurden 80 ml Wasserstoffgas in den Druckbehälter eingebracht und das Polymerisationssystem wurde mit Propylengas bis 0,6 MPa unter Druck gesetzt, und die Hauptpolymerisation wurde 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Die Ergebnisse der Bewertung der Polymerisation sind in Tabelle 1 angegeben.

#### BEISPIEL 2

**[0052]** Die Prozedur von Beispiel 1 wurde wiederholt, um den festen Katalysatorbestandteil (A) herzustellen und um die Polymerisation zu bewerten, mit der Ausnahme, dass XF3905 (Toshiba Silicon) an Stelle von YF3800 verwendet wurde. Der Titangehalt des erhaltenen festen Katalysatorbestandteils (A) betrug 1,88 Gew.-%. Die Ergebnisse der Bewertung der Polymerisation sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

#### BEISPIEL 3

**[0053]** Die Prozedur von Beispiel 1 wurde wiederholt, um den festen Katalysatorbestandteil (A) herzustellen und um die Polymerisation zu bewerten, mit der Ausnahme, dass XF3807 (Toshiba Silicon) an Stelle von YF3800 verwendet wurde. Der Titangehalt des erhaltenen festen Katalysatorbestandteils (A) betrug 1,86 Gew.-%. Die Ergebnisse der Bewertung der Polymerisation sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

#### BEISPIEL 4

**[0054]** Die Prozedur von Beispiel 1 wurde wiederholt, um den festen Katalysatorbestandteil (A) herzustellen und um die Polymerisation zu bewerten, mit der Ausnahme, dass TSL8238 (Toshiba Silicon) an Stelle von YF3800 verwendet wurde. Der Titangehalt des erhaltenen festen Katalysatorbestandteils (A) betrug 1,92 Gew.-%. Die Ergebnisse der Bewertung der Polymerisation sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

#### BEISPIEL 5

**[0055]** Die Prozedur von Beispiel 1 wurde wiederholt, um den festen Katalysatorbestandteil (A) herzustellen und um die Polymerisation zu bewerten, mit der Ausnahme, dass TSF4750 (Toshiba Silicon) an Stelle von YF3800 verwendet wurde. Der Titangehalt des erhaltenen festen Katalysatorbestandteils (A) betrug 2,01 Gew.-%. Die Ergebnisse der Bewertung der Polymerisation sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

#### BEISPIEL 6

**[0056]** Die Prozedur von Beispiel 1 wurde wiederholt, um den festen Katalysatorbestandteil (A) herzustellen und um die Polymerisation zu bewerten, mit der Ausnahme, dass TSF4751 (Toshiba Silicon) an Stelle von YF3800 verwendet wurde. Der Titangehalt des erhaltenen festen Katalysatorbestandteils (A) betrug 1,79 Gew.-%. Die Ergebnisse der Bewertung der Polymerisation sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

## VERGLEICHSBEISPIEL 1

**[0057]** Die Prozedur von Beispiel 1 wurde wiederholt, um den festen Katalysatorbestandteil (A) herzustellen und um die Polymerisation zu bewerten, mit der Ausnahme, dass YF3800 nicht verwendet wurde. Dann wurde der Titangehalt des festen Katalysatorbestandteils (A) gemessen. Der Gehalt betrug 2,24 Gew.-%. Die Ergebnisse der Bewertung der Polymerisation sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

## VERGLEICHSBEISPIEL 2

**[0058]** Die Prozedur von Beispiel 1 wurde wiederholt, um den festen Katalysatorbestandteil (A) herzustellen und um die Polymerisation zu bewerten, mit der Ausnahme, dass 10 g  $\text{AlCl}_3$  an Stelle von YF3800 verwendet wurden. Dann wurde der Titangehalt des festen Katalysatorbestandteils (A) gemessen. Der Gehalt betrug 2,73 Gew.-%. Die Ergebnisse der Bewertung der Polymerisation sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Polymerisationsaktivität (*1)	HI (*2)	Geschwindigkeit der Bildung von Bestandteilen, die in dem Polymerisationslösungsmittel löslich sind (*3)	BD (*4)	MI (*5)
Beispiel 1	20400	99,4	0,20	0,42	2,7
Beispiel 2	20100	99,2	0,23	0,40	2,2
Beispiel 3	19900	99,3	0,19	0,41	2,6
Beispiel 4	20500	99,4	0,18	0,39	3,3
Beispiel 5	21500	99,4	0,17	0,40	3,5
Beispiel 6	19100	99,2	0,25	0,41	2,8
Vergleichsbeispiel 1	18900	99,0	0,43	0,37	2,8
Vergleichsbeispiel 2	19900	96,4	1,85	0,37	3,6

\*1 g PP/g Kat.

\*2 Gew.-%

\*3 Gew.-%

\*4 g/ml

\*5 g/10 Min.

## Industrielle Anwendbarkeit

**[0059]** Der feste Katalysatorbestandteil und der Katalysator entsprechend der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch eine hohe Polymerisationsaktivität aus und ermöglichen bei der Polymerisation von Olefinen die Herstellung eines Polymers mit einer hohen Stereoregularität in hoher Ausbeute. Wenn die Polymerisation von Olefinen als Schlammpolymerisation durchgeführt wird, kann die Bildungsgeschwindigkeit von Polymeren, die in dem Polymerisationslösungsmittel löslich sind, um 10 bis 50% verringert werden, verglichen mit der Geschwindigkeit bei der Verwendung herkömmlichen Katalysatoren, während eine hohe Katalysatoraktivität und Stereoregularität beibehalten werden. Folglich kann das erfindungsgemäße Verfahren einfach durchgeführt werden und die Produktionskosten bei der Herstellung des Produktes können reduziert werden.

### Patentansprüche

1. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen, der hergestellt wird, indem die folgenden Bestandteile (a), (b), (c), (d) und (e) miteinander in Kontakt gebracht werden:

(a) eine Dialkoxymagnesiumverbindung,

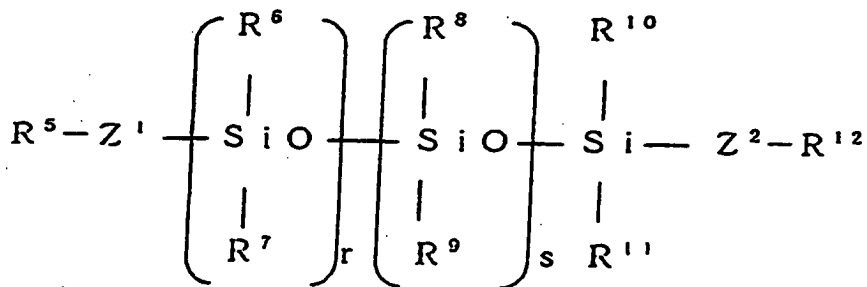
(b) eine Titanverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel  $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$  (worin  $R^1$  eine  $C_{1-4}$  Alkylgruppe ist; X bedeutet ein Chloratom, ein Bromatom oder ein Iodatome; und n ist eine reelle Zahl im Bereich von nicht weniger als 0 bis nicht mehr als 3),

(c) ein Diester einer aromatischen Dicarbonsäure,

(d) ein aromatischer Kohlenwasserstoff und

(e) eine organischen Siliciumverbindung mit einer Hydroxygruppe.

2. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 1, wobei die organische Siliciumverbindung mit einer Hydroxygruppe (e) eine Verbindung ist, dargestellt durch die allgemeine Formel:



(worin  $R^5$  und  $R^{12}$ , die gleich oder verschieden sein können, eine Methylgruppe oder eine Hydroxygruppe bedeuten;  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$ , die gleich oder verschieden sein können, bedeuten eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe;  $R^9$  ist eine  $C_{1-10}$  Alkylgruppe, die mit einer Hydroxygruppe substituiert sein kann;  $Z^1$  und  $Z^2$ , die gleich oder verschieden sein können, bedeuten eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe; r ist eine reelle Zahl im Bereich von nicht weniger als 0 bis nicht mehr als 30000; s ist eine reelle Zahl im Bereich von nicht weniger als 0 bis nicht mehr als 30000; und mindestens eine der Gruppen  $R^5$  und  $R^{12}$  ist eine Hydroxygruppe, wenn  $R^9$  keine Hydroxygruppe umfasst).

3. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 1, wobei die Dialkoxymagnesiumverbindung (a) eine oder mehrere Verbindungen umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Dimethoxymagnesium, Diethoxymagnesium, Dipropoxymagnesium, Dibutoxymagnesium, Ethoxymethoxymagnesium, Ethoxypropoxymagnesium und Butoxyethoxymagnesium.

4. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 1, wobei die Dialkoxymagnesiumverbindung (a) Diethoxymagnesium oder Dipropoxymagnesium ist.

5. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 1, wobei die Titanverbindung (b) ein Titan tetrahalogenid ist.

6. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 1, wobei der Diester einer aromatischen Dicarbonsäure (c) ein Diester von Phthalsäure oder Terephthalsäure ist.

7. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 1, wobei der aromatische Kohlenwasserstoff (d) eine oder mehrere Verbindungen umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Propylbenzol und Trimethylbenzol.

8. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 1, wobei der aromatische Kohlenwasserstoff (d) Toluol oder Xylol ist.

9. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 1, wobei der feste Katalysatorbestandteil hergestellt wird, indem ein Polysiloxan mit den Bestandteilen (a) bis (e) in Kontakt gebracht wird.

10. Fester Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 1, wobei der Anteil des Bestandteils (b) im Bereich von 0,5 bis 100 Mol pro Mol des Bestandteils (a) liegt, wobei der Anteil des

Bestandteils (c) im Bereich von 0,01 bis 10 Mol pro Mol des Bestandteils (a) liegt, wobei der Anteil des Bestandteils (d) im Bereich von 0,001 bis 500 Mol pro Mol des Bestandteils (a) liegt, und wobei der Anteil des Bestandteils (e) im Bereich von 0,001 bis 1000 ml pro Mol des Bestandteils (a) liegt.

11. Katalysator für die Polymerisation von Olefinen, hergestellt aus den folgenden Bestandteilen (A), (B) und (C):

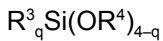
(A) dem festen Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen gemäß Anspruch 1;

(B) einer organischen Aluminiumverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel:



(worin  $R^2$  eine  $C_{1-4}$  Alkylgruppe ist; Q bedeutet ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, umfassend Brom, Chlor und Iod; und p ist eine reelle Zahl im Bereich von mehr als 0 bis nicht mehr als 3); und

(C) einer organischen Siliciumverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel:



(worin  $R^3$  und  $R^4$ , die gleich oder verschieden sein können, eine Kohlenwasserstoffgruppe, umfassend eine  $C_{1-12}$  Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl-, Allyl-, Aralkyl- und Vinylgruppe, bedeuten; und q bedeutet 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3).

12. Katalysator für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 11, wobei der Anteil des Bestandteils (B) im Bereich von 1 bis 1000 Mol pro Mol Titanatome in dem Bestandteil (A) liegt, und wobei der Anteil des Bestandteils (C) im Bereich von 0,002 bis 10 Mol pro Mol des Bestandteils (B) liegt.

13. Katalysator für die Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 11, wobei der Anteil des Bestandteils (B) im Bereich von 50 bis 800 Mol pro Mol Titanatome in dem Bestandteil (A) liegt, und wobei der Anteil des Bestandteils (C) im Bereich von 0,01 bis 2 Mol pro Mol des Bestandteils (B) liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen