



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 232 285 A5

4(51) C 08 F 10/00
C 08 F 4/02
C 08 F 4/64

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 F / 265 395 2	(22)	18.07.84	(44)	22.01.86
(31)	516,178	(32)	21.07.83	(33)	US
	535,969		26.09.83		

(71) siehe (73)
 (72) Band, Elliot I.; Breen, Michael J.; Mink, Robert O.; Via, Francis A., US
 (73) Stauffer Chemical Company, New York, US

(54) - Olefinpolymerisationskatalysator und Verfahren

(57) Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Polymerisierung von Alphaolefinen und ein Verfahren zur Ausführung der Polymerisation. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines neuen Katalysators, der bessere Aktivität besitzt und die physikalischen Eigenschaften der Polymerisationsprodukte, insbesondere den isotaktischen Index, verbessert, auch dann, wenn Temperatur und/oder Zeitspanne der Polymerisation variiert werden. Erfindungsgemäß besteht der Katalysator aus: (a) einer Titanium auf einem Magnesiumhalogenid-Trägerstoff enthaltenden Komponente – gewonnen durch gemeinsames Pulverisieren von Magnesiumhalogenid mit einem oder mehreren Elektronendonatoren zwecks Bildung eines gemeinsam pulverisierten Produktes sowie durch anschließendes Reagieren des gemeinsam pulverisierten Produktes mit einer halogenhaltigen flüssigen Titaniumverbindung und (b) einer Organoaluminium-Komponente, bestehend aus einer Trialkylaluminium-Verbindung in Beimischung mit einer wirksamen Menge einer Dialkylaluminiummonohalogenid-Komponente.

Erfindungsanspruch:

1. Katalysator zur Polymerisierung von Alphaolefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R einem Alkyl-Radikal von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen entspricht, sowie deren Gemischen mit Ethylen, **gekennzeichnet dadurch**, daß er sich zusammensetzt aus:
 - (a) einer Titanium auf einem Magnesiumhalogenid-Trägerstoff enthaltenden Komponente — gewonnen durch gemeinsames Pulverisieren von Magnesiumhalogenid mit einem oder mehreren Elektronendonatoren zwecks Bildung eines gemeinsam pulverisierten Produktes sowie durch anschließendes Reagieren des gemeinsam pulverisierten Produktes mit einer halogenhaltigen flüssigen Titaniumverbindung —; und
 - (b) einer Organoaluminium-Komponente, bestehend aus einer Trialkylaluminium-Verbindung in Beimischung mit einer wirksamen Menge einer Dialkylaluminiummonohalogenid-Komponente, um auf diese Weise dem Katalysator verbesserte Leistungskennwerte im Vergleich zur aus Trialkylaluminium bestehenden Komponente zu verleihen.
2. Katalysator nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine gemeinsame Pulverisierung mit einem Phenol-Elektronendonator erfolgt.
3. Katalysator nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Polysiloxan und Phenol-Elektronendonatoren gemeinsam pulverisiert werden.
4. Katalysator nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Phenol-Elektronendonator, Polysiloxan, Titaniumtetrahalogenid sowie ein Karbonsäureester-Elektronendonator gemeinsam pulverisiert werden.
5. Katalysator nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei der Halogen enthaltenden flüssigen Titanium-Verbindung um TiCl_4 handelt.
6. Katalysator nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Organoaluminium-Komponente Trialkylaluminium und ein Dialkylaluminiummonohalogenid mit einem Karbonsäureesterdonator umfaßt.
7. Katalysator nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Organoaluminium-Komponente Triethylaluminium und Triethylaluminiumchlorid enthält.
8. Katalysator nach Punkt 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Organoaluminium-Komponente Triethylaluminium und Diethylaluminiumchlorid enthält.
9. Verfahren zur Polymerisation von Alphaolefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R einem Alkyl-Radikal von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen entspricht, sowie deren Gemischen mit Ethylen, wobei als Katalysator verwendet wird: (a) eine Titanium auf einem Magnesiumhalogenid-Trägerstoff enthaltende Komponente — gewonnen durch gemeinsames Pulverisieren von Magnesiumhalogenid mit einem oder mehreren Elektronendonatoren zwecks Bildung eines gemeinsam pulverisierten Produktes sowie durch anschließendes Reagieren des gemeinsam pulverisierten Produktes mit einer halogenhaltigen flüssigen Titaniumverbindung, und (b) eine Trialkylaluminium-Komponente, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine wirksame Menge einer Dialkylaluminiummonohalogenid-Verbindung in Komponente (b) eingesetzt wird, um auf diese Weise dem Katalysator verbesserte Leistungskennwerte gegenüber jener Variante zu verleihen, bei der die Komponente (b) aus Trialkylaluminium besteht.
10. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine gemeinsame Pulverisierung mit einem Phenol-Elektronendonator erfolgt.
11. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß Polysiloxan und Phenol-Elektronendonatoren gemeinsam pulverisiert werden.
12. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Phenol-Elektronendonator, Polysiloxan, Titaniumtetrahalogenid sowie ein Karbonsäureester-Elektronendonator gemeinsam pulverisiert werden.
13. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei der Halogen enthaltenden flüssigen Titanium-Verbindung um TiCl_4 handelt.
14. Verfahren nach Punkt 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei der Halogen enthaltenden flüssigen Titanium-Verbindung um TiCl_4 handelt.
15. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Organoaluminium-Komponente Trialkylaluminium und ein Diethylaluminiummonohalogenid enthält.
16. Verfahren nach Punkt 14, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Organoaluminium-Komponente Triethylaluminium und Diethylaluminiumchlorid mit einem Karbonsäureester-Donator enthält.
17. Katalysator nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Phenol-Elektronendonator, ein Polysiloxan-Elektronendonator, TiCl_4 sowie ein Ester einer aromatischen Säure gemeinsam mit dem Magnesiumchlorid pulverisiert werden.
18. Katalysator nach irgendeinem der Punkte 1 bis 8 und 17, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Aluminium-Gesamtmenge in Komponente (b) als Molar-Verhältnis auf der Basis der Mol Titanium in Komponente (a) von etwa 10:1 bis zu etwa 600:1 reicht und daß das Mol-Verhältnis von Trialkylaluminium zu Dialkylaluminiummonohalogenid-Organoaluminium von etwa 5:1 bis zu etwa 1:5 reicht.
19. Katalysator nach irgendeinem der Punkte 1 bis 8 und 17 bis 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Mol-Verhältnis von Trialkylaluminium zu Dialkylaluminiummonohalogenid von etwa 5:1 bis zu etwa 1:5 reicht.
20. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Phenol-Elektronendonator, ein Polysiloxan-Elektronendonator, TiCl_4 sowie ein Ester einer aromatischen Säure gemeinsam mit dem Magnesiumchlorid pulverisiert werden.
21. Verfahren nach irgendeinem der Punkte 9 bis 16 und 20, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Aluminium-Gesamtmenge in Komponente (b) als Molar-Verhältnis auf der Basis der Mol Titanium in Komponente (a) von etwa 10:1 bis zu etwa 600:1 reicht und daß das Mol-Verhältnis von Trialkylaluminium zu Dialkylaluminiummonohalogenid von etwa 5:1 bis zu etwa 1:5 reicht.
22. Verfahren nach irgendeinem der Punkte 9 bis 16 und 20 bis 21, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Mol-Verhältnis von Trialkylaluminium zu Dialkylaluminiummonohalogenid von etwa 5:1 bis zu etwa 1:5 reicht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Polymerisierung von Alphaolefinen wie etwa Propylen sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Alphaolefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$ unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators. Die vorliegende Erfindung ist eine teilweise Fortsetzung der US-Anmeldung der Seriennummer 516 178, registriert am 21. Juli

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntermaßen werden Alphaolefine wie etwa Propylen unter Einsatz eines aus Titanium auf einem Magnesiumhalogenid-Träger bestehenden Katalysatorbestandteils polymerisiert, wobei dieser Bestandteil dadurch gewonnen wird, daß Magnesiumhalogenid zwecks Bildung eines gemeinsam pulverisierten Produktes mit mindestens einem Elektronendonator gemeinsam pulverisiert wird, worauf anschließend das gemeinsam pulverisierte Produkt mit einer halogenhaltigen flüssigen Titaniumverbindung zur Reaktion gebracht wird. Ein derartiger Bestandteil wird sodann in der Polymerisationsreaktion mit einem Trialkylaluminium-Kokatalysator wie beispielsweise Triethylaluminium verwendet. Ein Beispiel für eine derartige Vorgehensweise wird in der gleichzeitig angemeldeten US-Patentanmeldung der Seriennummer 405977, registriert am 9. August 1982, dargestellt, auf welche hiermit Bezug genommen wird.

Die Verwendung von halogenhaltigen Organoaluminium-Kokatalysatorbestandteilen — z. B. Dialkylaluminiummonohalogenide wie etwa Diethylaluminiumchlorid — ist für den Einsatz zusätzlich zum Trialkylaluminium-Kokatalysator im Zusammenhang mit bestimmten Arten von Titanium enthaltenden magnesiumchlorid-getragenen Katalysatoren vorgeschlagen worden, um generell die Aktivität des Katalysators zu steigern, so z. B. im US-PS Nr. 4234710 nach C. W. Moberly et al. Jenes Patent weist allerdings auch aus, daß — obwohl die Aktivität zunimmt — der isotaktische Index des resultierenden Polymers (ausgedrückt durch den offengelegten Gehalt an xylene löslichen Stoffen) entweder abnahm oder ungefähr gleich blieb.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines neuartigen Katalysators zur Polymerisierung von Alphaolefinen, der eine größere Aktivität besitzt und die physikalischen Eigenschaften der Polymerisationsprodukte verbessert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Katalysatorzusammensetzung mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden.

Erfindungsgemäß wird eine aus einer Trialkylaluminium/Dialkylaluminiummonohalogenid-Kombination bestehende neuartige Katalysatorkombination verwendet, welche dem resultierenden Polypropylen unerwarteterweise einen gesteigerten isotaktischen Index verleiht. Dies ist insofern unerwartet, als die allgemeinen Auffassungen im Fachgebiet darin bestehen, anzunehmen, daß bei Verwendung bestimmter Arten von titaniumhaltigen Katalysatoren ein Dialkylaluminium-Monohalogenid ein wirksamer Aktivitätsbeschleuniger war, dabei aber einen nur geringen positiven oder sogar einen negativen Effekt auf den isotaktischen Index des resultierenden Polymers hatte (z. B. US-PS Nr. 4234710). Des weiteren ist herausgefunden worden, daß es möglich ist, bei Beibehaltung eines im wesentlichen konstanten isotaktischen Index von gutem Wert einen variablen Schmelzflußindex zu erzielen. Es besteht eine gute Erhaltung des isotaktischen Index für das System, selbst wenn die Temperatur und/oder Zeit der Polymerisation variiert werden.

Der Katalysator der vorliegenden Erfindung umfaßt:

(a) eine magnesiumchlorid-getragene titaniumhaltige Komponente; und (b) eine Organoaluminium-Kokatalysatorkombination, vorzugsweise mit einem Elektronendonator.

Bei der Komponente (a) des Katalysators handelt es sich um ein Magnesiumchlorid enthaltendes Material, welches durch gemeinsames Pulverisieren von Magnesiumchlorid mit einem oder mehreren Elektronendonatoren (Lewis-Basen) gebildet wird, um auf diese Weise ein gemeinsam pulverisiertes Produkt zu erhalten, welches dann mit einer halogenhaltigen flüssigen Titanium-Verbindung in Berührung gebracht wird. Bei den Arten von Elektronendonator-Materialien, die verwendet werden können, handelt es sich um organische Verbindungen, welche O-, N-, S- oder P-Anteile enthalten, welche Elektronen miteinander teilen. Einige repräsentative Donatorstoffe, die Anwendung finden können, sind Phenolverbindungen, aliphatische und aromatische Ether, aliphatische und aromatische Karboxylester, Alkohole, Aldehyde, Ketone, aliphatische und aromatische Karbonsäuren, Laktone, Polysiloxane, und Karboxylalzyhalogenide. Repräsentative, für die Aktivierung des Magnesiumchlorid-Trägermaterials geeignete Donatorstoffe sind im Fachgebiet bekannt. Bei den verwendeten Donatoren handelt es sich vorzugsweise um Phenolverbindungen, Polysiloxane sowie Ester einer Karbonsäure (z. B. Ethylbenzoat), wie dies in der oben erwähnten US-Patentanmeldung der Seriennummer 405977 beschrieben wird. Der Schritt des gemeinsamen Pulverisierens kann $TiCl_4$ (beispielsweise als einen Komplex mit einem oder mehreren der Donatoren) einbeziehen. Die Menge des eingesetzten Donatormaterials kann von etwa der 0,05- bis 3fachen Masse des Magnesiumchlorids reichen.

Nachdem das gemeinsam pulverisierte Magnesiumchlorid/Donatormaterial durch geeignetes Vermahlen über eine geeignete Zeitspanne hinweg (z. B. 0,5 h bis etwa 30 Tage) gebildet worden ist, wird das Produkt mit einem flüssigen Titaniumhalogenid wie etwa $TiCl_4$ behandelt. Die Halogen enthaltende flüssige Titaniumverbindung wird mit dem aktivierten Magnesiumhalogenid bei erhöhter Temperatur (z. B. 60 bis etwa 120°C) in Berührung gebracht. Die Menge des eingesetzten Titaniumhalogenids kann in ziemlich weitem Maße variiert werden, beispielsweise im Bereich der 0,5fachen bis 500fachen Masse des zu behandelnden Feststoffes.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Komponente (b) ist eine Mischung aus Trialkylaluminium und einer Dialkylaluminiummonohalogenid-Kokatalysatorkombination, vorzugsweise mit einem geeigneten Elektronendonator für das Gemisch (z. B. einem Karbonsäureester).

Konventionellerweise ist das Trialkylaluminium-Material allein mit der weiter oben beschriebenen Art von Magnesiumchlorid-Komponente verwendet worden und beinhaltet solche Verbindungen wie etwa Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium und Trihexylaluminium. Die eingesetzte molare Menge reicht vorzugsweise von etwa 200:1 bis zu etwa 10:1, basierend auf dem Titaniumgehalt der Komponente (a). Das molare Verhältnis von Donator zu Komponente (a) kann von 1:15 bis zu 1:1 reichen.

Ein neuartiger Zusatz zur Komponente (b) ist erfindungsgemäß ein Dialkylaluminiummonohalogenid wie etwa Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid und Dibutylaluminiumchlorid. Das Gesamtaluminium kann in einem molaren Verhältnis von etwa 10:1 bis etwa 600:1, basierend auf der Mol-Menge Ti in Komponente (a), vorliegen. Das Molverhältnis von Trialkylaluminium zu Dialkylaluminiummonohalogenid-Komponente kann von 5:1 bis zu 1:5 — vorzugsweise von etwa 5:1 bis zu etwa 1:1 — reichen. Ist die Menge an Dialkylaluminiumhalogenid geringer als die Menge an Trialkylaluminium-Verbindung, so sind bei Durchführung von Massepolymerisation von Propylen Verbesserungen sowohl der Aktivität als auch des isotaktischen Index festgestellt worden. Vorzugsweise reicht das molare Verhältnis von Alkyl zu Halogen im Kokatalysator von etwa 3:1 bis zu etwa 30:1, am besten von etwa 4:1 bis zu 8:1.

Bei den im Zusammenhang mit Komponente (b) brauchbaren Arten von Donatoren kann es sich um die mit Organoaluminium verwendeten konventionellen Donatoren handeln (z. B. um die Alkylester bevorzugter aromatischer Karbonsäuren). Repräsentative Donatoren beinhalten Methyltoluat, Ethylanisat und Ethylbenzoat. Das molare Verhältnis von Donator zum verwendeten Organoaluminium-Anteil von Komponente (b) kann von etwa 1:15 bis zu 1:1 reichen.

Es hat sich gezeigt, daß der erfindungsgemäße Katalysator (Titanium enthaltende Komponente plus Trialkylaluminium/ Dialkylaluminiummonohalogenid) den isotaktischen Index von Polypropylen im Vergleich zu jener Variante steigert, bei der ein ähnliches Katalysatorsystem verwendet wird, welches das Dialkylaluminiumhalogenid nicht enthält. Bei Polymerisationen (z. B. Massepolymerisationen), bei denen im wesentlichen kein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel zur Bildung des Schlammes für das Olefin (z. B. Propylen) verwendet wird, hat es sich darüber hinaus gezeigt, daß die Aktivität des vorliegenden Katalysators höher als die Aktivität eines den Dialkylaluminiummonohalogenid-Kokatalysator nicht enthaltenden Katalysators ist, so beispielsweise, wenn die halogenhaltige Kokatalysatorkomponente in einer niedrigeren Menge als der Menge von Trialkylaluminium vorliegt. Bei Schlammpolymerisationen zeigte der Katalysator eine den isotaktischen Index des Polymers steigernde Wirkung gegenüber einem analogen, die Dialkylaluminiummonohalogenid-Komponente allerdings nicht enthaltenden Katalysators. In Schlammpolymerisationen ist darüber hinaus gezeigt worden, daß der isotaktische Index bei Systemen, die einen Anisat-Elektronendonator für den Kokatalysator enthalten, auch dann nicht abnimmt, wenn die Temperatur gesteigert wird. In analogen Systemen ohne die Dialkylaluminiummonohalogenid-Komponente mit einem Toluat-Elektronendonator nahm der isotaktische Index ab.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die vorliegende Erfindung zum Zwecke der weiteren Veranschaulichung illustrieren.

Ausführungsbeispiel 1

Dieses Ausführungsbeispiel illustriert die Herstellung des Titaniumtetrachlorid-Ethylbenzoat-Komplexes, wie er erfindungsgemäß zur Herstellung eines speziell bevorzugten Katalysators eingesetzt wird. Die Verwendung dieses Komplexes ist bevorzugt, aber nicht erforderlich.

Ein 3-l-Dreihalskolben wurde mit einem Gaseinlaßventil, einer mechanischen Rühranlage zum Antreiben einer Rührschaufel aus TEFLON-Fluorkohlenstoffpolymer und einem 250-ml-Druckausgleichs-Tropftrichter ausgestattet. Diesem Kolben wurden unter raschem Rühren 1,5l Heptan (99,9%) sowie 190 ml (1,73 Mol) destilliertes TiCl₄ zugesetzt, worauf anschließend über eine Stunde hinweg langsam 245 ml (1,72 Mol) Ethylbenzoat (99%) zugesetzt wurden. Unverzüglich bildete sich ein gelber Niederschlag des Komplexes. Das Gemisch wurde zwei Stunden lang unter Umgebungsbedingungen verrührt. Nach Überführung des Kolbens in eine unter Stickstoff stehende Manipulationskammer wurde das Gemisch gefiltert, mit 2l Heptan gewaschen und etwa 17 h lang vakuumgetrocknet. Die dabei erzielte Ausbeute näherte sich dem theoretischen Ertrag.

Ausführungsbeispiel 2

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht die Herstellung der gemeinsam pulverisierten, mit Trägerstoff versehenen und Titanium enthaltenden Komponente gemäß vorliegender Erfindung.

In eine 6,2-l-Gefäßmühle wurden 500 g MgCl₂ — unter Hitze vakuumgetrocknet und etwa 1 % Wasser enthaltend — sowie 8,0 kg Kugeln aus rostfreiem Stahl, 1,6cm (⁵/₈ Zoll) Durchmesser, eingebracht. Diese Charge wurde fünf Tage lang bei etwa 50 U/min vermahlen. Das aktivierte Pulver wurde von den Mahlkugeln mit Hilfe eines Siebs der Siebnummer 30 abgeschieden. Die 8,0 kg Kugeln aus rostfreiem Stahl (1,6cm Kugeldurchmesser) sowie 250 g (2,62 Mol) aktiviertes MgCl₂ wurden erneut in die gleiche Mühle gemeinsam mit 255 g (2,71 Mol) Phenol und 37,5 ml 96... 100 Millipoise Silikonöl SF 96... 100) eingebracht. Bei etwa 50 U/min wurde über weitere fünf Tage hinweg vermahlen. Sodann wurden der Charge 132 g des TiCl₄-Ethylbenzoat-Komplexes von Ausführungsbeispiel 1 zugesetzt, worauf das neue Gemisch über wiederum weitere fünf Tage hinweg (insgesamt 15 Tage) vermahlen wurde. Das orangefarbene Produkt wurde sodann durch ein Sieb der Größe 30 durchgesetzt, um das Produkt von den Mahlkugeln zu trennen. Die Ausbeute betrug 540 g.

Innerhalb einer unter Stickstoff stehenden Manipulationskammer wurden 212 g des vermahlenden Produktes in einen 2-l-Dreihalskolben eingebracht, welcher mit einem 250-ml-Druckausgleichs-Tropftrichter, einem Gaseinlaßventil sowie einer mechanischen Rührwelle ausgestattet war. Vermittels Kanüle wurden unter Verrühren sowie unter Stickstoff 625 ml Toluol in den Reaktionskolben überführt, anschließend daran erfolgte ebenfalls mittels Kanüle das Zusetzen von 375 ml (3,41 Mol) TiCl₄. Das Reaktionsgemisch wurde mit etwa 100 U/min verrührt, während der Kolben vermittels eines Ölbad es langsam auf 90°C erhitzt wurde. Nach etwa einstündigem Temperatúrausgleich wurde die Reaktion bei etwa 90°C über weitere drei Stunden hinweg fortgesetzt. Der Reaktionskolben wurde sodann über 45 min hinweg auf Umgebungsbedingungen abgekühlt, wobei sich während dieser Zeit die feste Phase absetzte, sodann wurde die überstehende Flüssigkeit mittels Kanüle entfernt. Nunmehr wurde unter mildem Verrühren mit etwa 40 U/min 1 l Toluol zugesetzt, um den Faserstoff über 10 Minuten hinweg zu waschen. Nach einer Absetzzeit von einer halben Stunde wurde die überstehende Flüssigkeit erneut vermittels Kanüle abgezogen. Die Waschung wurde noch einmal mit Toluol sowie noch weitere fünfmal mit Heptan wiederholt (sämtliche Waschungen mit jeweils 1l). An die Wäschen schloß sich die Überführung des orangefarbenen Schlammes in einen 1-l-Dreihalskolben mit zusätzlichem Heptan an. Der Überstand wurde vermittels Kanüle abgezogen; verbleibendes Heptan wurde unter Vakuum abgedampft. Nach dem Sieben durch ein Sieb Nr. 140 bestand die Ausbeute aus diesem TiCl₄-Extraktionsprozeß aus 92 g eines orangebraunen Pulvers (Katalysatorkomponente [a]).

Ausführungsbeispiel 3

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht die allgemeine Vorgehensweise zur Massepolymerisation eines Olefins (Propylen) unter Verwendung des neuartigen Katalysators gemäß vorliegender Erfindung.

In einen mit einer Heizvorrichtung, Vorrichtungen zur Temperaturüberwachung sowie Gaseintritts- und Gasaustrittsleitungen ausgerüsteten gerührten 10-l-Reaktor wurden nacheinander (gemäß Beschreibung in der weiter unten aufgeführten Tabelle) Triethylaluminium (TEAL), Diethylaluminiumchlorid (sofern verwendet) (DEAC) sowie entweder Ethylanisat (EA) oder Methyl-p-toluat (MPT), 75 mg des in Ausführungsbeispiel 2 hergestellten neuartigen Katalysators sowie 1 psi Wasserstoff als Polymerisationsmoderator eingebracht. Der Reaktor wurde mit einer Geschwindigkeit von 400 U/min gerührt. Sodann wurden 8l flüssiges Polypropylen zugesetzt und auf 80°C gebracht. Der Standard-Polymerisationstest lief über zwei Stunden hinweg. Am Ende der Polymerisationszeit wurde überschüssiges Propylen vom Reaktor abgezogen. Das Polymer wurde gesammelt, bei 70°C getrocknet und gewogen, um die Menge an trockenem Polymer zu erhalten.

Die folgende Tabelle legt die Ergebnisse dar, welche in einer Reihe derart durchgeführter Reaktionen gewonnen wurden. In der Tabelle wird die Menge an TEAL, DEAC, MPT und EA im Kokatalysator in allen Fällen in Millimol angegeben.

Die katalytische Aktivität in g/g Katalysatorkomponente (a), wie sie in der Tabelle angegeben ist, errechnet sich aus:

Masse des getrockneten Polymers (g) plus heptanlösliches
Polymer (g)

Masse Katalysatorkomponente (a) (g)

Der isotaktische Index (II), wie er in der Tabelle angegeben ist, errechnet sich aus: der Fraktion an Gesamtpolymer, die bei dreistündigem Kochen in Heptan unlöslich ist (als "C₇" bezeichnet) multipliziert mit der Menge an getrocknetem isoliertem Polymer, multipliziert mit 100 und dividiert durch die Gesamtmenge an erzeugtem Polymer, d.h.:

$$II = \frac{"C_7" \times \text{trockenes Polymer}}{\text{Gesamtpolymer}} \times 100$$

TABELLE I

Lauf Nr.	TEAL	DEAC	MPT	EA	Aktivität/II
1*	9	—	3	—	14 516/96,3
2*	9	—	—	2,1	25 286/89,7
3	16,5	12,0	—	6,8	29 904/96,3
4	5,2	3,8	—	2,1	34 400/96,0
5	5,2	3,8	2,1	—	23 184/97,9
6	3,9	5,1	—	2,1	26 115/96,4
7	9,5	4,5	—	2,1	29 782/96,7
8	5,9	3,1	—	2,1	31 512/95,4

* Kontrolllauf.

Um am deutlichsten die Wirkung zu erkennen, welche DEAC ausübt, wenn es für einen Teil des normalerweise vorliegenden TEAL substituiert wird, sollte ein Vergleich der Läufe Nr. 2 und 4 angestellt werden. In Lauf Nr. 4 stieg die Aktivität gegenüber Lauf Nr. 2 um nahezu 41%, unerwarteterweise stieg auch der isotaktische Index (II) um 4,9 Punkte.

Ausführungsbeispiel 4

Dieses Ausführungsbeispiel illustriert bestimmte zusätzliche Läufe, in denen die Propylenpolymerisation lediglich über 1,5 h hinweg bei 70°C und nicht — wie bei Ausführungsbeispiel 3 — über 2 h hinweg bei 80°C stattfindet. Der H₂-Druck ist in psig angegeben:

TABELLE II

Lauf Nr.	TEAL	DEAC	MPT	EA	H ₂	Aktivität/II
9*	9	—	3	—	5	15 148/95,6
10	5,2	3,8	—	2,1	1	28 071/95,3
11*	9	—	—	3	5	10 964/96,2

* Kontrolllauf.

Ausführungsbeispiel 5

Dieses Ausführungsbeispiel demonstriert, daß der neuartige erfindungsgemäße Katalysator selbst bei 90°C eingesetzt werden kann, um gegenüber Kontrolllauf 1 eine gesteigerte Aktivität sowie einen verbesserten isotaktischen Index zu ergeben. Die Polymerisationsbedingungen waren die gleichen wie in Ausführungsbeispiel 3, mit der Ausnahme, daß die Temperatur 90°C betrug.

Lauf

Nr.	TEAL	DEAC	MPT	EA	Aktivität/II
12	5,2	3,8	—	2,1	24 651/96,4

Ausführungsbeispiel 6

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht die Schlammpolymerisation von Propylen in einem Lösungsmittel (Heptan) unter Einsatz der Katalysatorkomponente von Ausführungsbeispiel 2.

Ein 2l Heptan enthaltender und mit 600 U/min verrührter 4,5-l-Reaktor wurde zur Durchführung einer Polymerisation über 1,5 h hinweg bei 65°C verwendet, wobei die Reaktionsteilnehmer in der folgenden Reihenfolge zugesetzt wurden: TEAL, DEAC (sofern verwendet), MPT oder EA Donator, 100 mg Katalysatorkomponente aus Ausführungsbeispiel 2, 3,2 psi (etwa 1/5 Atmosphären) Wasserstoffmoderator sowie Propylen, welches bei einem Druck von 10 at gehalten wurde.

Nach 1,5 h wurde der Reaktor gelüftet, das Produkt wurde gefiltert, gewaschen und luftgetrocknet. Die folgende Tabelle gibt jene Resultate an, die mit den in Millimol aufgeführten Mengen an TEAL, DEAC, MPT und EA erzielt wurden:

Lauf Nr.	TEAL	DEAC	MPT	EA	Aktivität/II
13	12	—	2,8	—	8 136/90,2
14	6,9	5,1	2,8	—	6 396/92,6
15	12	—	—	2,8	10 139/87,4
16	6,9	5,1	—	2,8	8 857/91,3
17	12	—	—	0,95	11 978/74,3
18	6,9	5,1	—	2,8	8 857/91,3
19	5,2	6,8	—	2,8	6 820/93,2

Diese Daten veranschaulichen, daß das Einsetzen von DEAC für einen gewissen Anteil des normalerweise als Kokatalysator vorliegenden TEAL in einer Steigerung des isotaktischen Index bei der Schlammpolymerisation von Propylen resultiert.

Ausführungsbeispiel 7

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht den gesteigerten isotaktischen Index sowie die gesteigerten Aktivitätskennwerte gemäß vorliegender Erfindung bei Verwendung eines Ethylanisat-Elektronendonators für den Kokatalysator. Durchgeführt wurden Schlammpolymerisationen gemäß Beschreibung in Ausführungsbeispiel 6 bei den weiter unten angegebenen Temperaturen und Polymerisationszeiten, wobei TEAL/DEAC/EA-Millimol-Verhältnisse von 6,9/5,1/2,8 und — sofern angegeben — TEAL/MPT-Millimol-Verhältnisse von 12/2,8 angewendet wurden:

Nr.	TEAL/DEAC/EA (75°C/1,5 h)	Nr.	TEAL/MPT (75°C/1,5 h)
20	9 300/91,7	21	9 600/85,5

Nr.	TEAL/DEAC/EA (65°C/1,5 h)	Nr.	TEAL/MPT (65°C/1,5 h)
22	7 400/90,4	23	7 400/88,6

Das TEAL/DEAC/EA-System demonstriert eine Steigerung von Aktivität und II bei einer Temperatursteigerung von 65°C auf 75°C, wohingegen im TEAL/MPT-System der II fällt, wenn die Aktivität steigt.

Ausführungsbeispiel 8

Es wurde eine Reihe von Massepolymerisationsläufen vorgenommen, bei denen der Wasserstoffdruck variiert wurde, um den Schmelzindex (SI) des resultierenden Polypropylens zu variieren. Es wurde die gleiche allgemeine Vorgehensweise wie in Ausführungsbeispiel 3 unter den folgenden Bedingungen verfolgt: TEAL — 5,2 Millimol; DEAC — 3,8 Millimol; EA — 2,1 Millimol; 80°C Temperatur; 2 h Polymerisationszeit; 75 mg Katalysator; und 10-l-Reaktor.

Es wurden die folgenden Resultate erzielt:

Lauf Nr.	H ₂ (Psig)	Aktivität/II	SI
24	1	34 400/96,0	2,0
25	5	33 100/96,0	1,6
26	10	31 300/95,5	6,3
27	20	26 300/95,7	20,0

Diese Daten veranschaulichen, daß es bei Anwendung der vorliegenden Erfindung möglich ist, einen variablen Schmelzindex bei einem im wesentlichen konstanten Isotaktischen Index von gutem Wert zu erzielen.

Ausführungsbeispiel 9

Dieses Ausführungsbeispiel illustriert die Wirkung der Variation im TEAL/DEAC-Verhältnis auf die Massepolymerisation von Propylen unter Einsatz von 2,1 Millimol Ethylanisat-Donator, bei 80°C, über 2 h hinweg sowie unter Einsatz von 75 mg titaniumhaltiger Katalysatorkomponente..

Lauf Nr.	TEAL (Mmol)	DEAC (Mmol)	Et/Cl-Verhältnis	Aktivität/II
28	—	9,0	2,0	kein Polymer*
29	3,1	5,9	3,6	17 400/96,1
30	3,9	5,1	4,3	26 100/96,4
31	4,5	4,5	5,0	29 800/96,7
32	5,2	3,8	6,1	34 400/96,0
33	5,9	3,1	7,7	31 500/95,4
34	6,5	2,5	9,8	28 600/94,7
35	7,2	1,8	27,6	29 100/93,7
36	9,0	—	—	25 300/89,7

* Schlammresultat wie in Ausführungsbeispiel 6.

Diese Daten veranschaulichen die Zunahme und später dann die Abnahme sowohl des Isotaktischen Index als auch der Aktivität, wenn das molare Alkyl/Halogenid-Verhältnis über 2 hinaus gesteigert wird.

Ausführungsbeispiel 10

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht die Wirkung von Temperatur und Zeit auf die Massepolymerisation von Propylen unter Anwendung der vorliegenden Erfindung. Verwendet wurde ein Kokatalysator aus TEAL (5,2 Mmol), DEAC (3,8 Mmol) und EA (2,1 Mmol). Der Wasserstoffdruck betrug 1 psig, und es wurden 75 mg Katalysator eingesetzt.

Lauf

Nr.	Temperatur, °C	Zeit, h	Aktivität/II
45	80	2,1	23 100/96,3
46	80	2,0	34 400/96,0
47	80	3,0	35 200/96,4
48	90	1,0	16 800/96,8
49	90	2,0	23 200/97,1

Diese Daten zeigen eine gute Beibehaltung des Isotaktischen Index auch dann, wenn die Temperatur und/oder die Zeitspanne der Polymerisation variiert werden.

Ausführungsbeispiel 11

Dieses Ausführungsbeispiel illustriert die Wirkung des Anhebens der Polymerisationstemperatur während der Schlammpolymerisation von Propylen unter den in Ausführungsbeispiel 6 genannten Bedingungen (TEAL: 6,9 Millimol, DEAC: 5,1 Millimol, EA: 2,8 Millimol).

Lauf

Nr.	Temperatur, °C	Aktivität/II
50	55	5 774/89,3
51	65	9 899/92,9
52	75	12 047/93,5
53	85	10 374/93,8

Der Isotaktische Index steigt mit zunehmender Temperatur, wie im allgemeinen auch die Aktivität mit steigender Temperatur zunimmt.

Vergleichendes Ausführungsbeispiel 12

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht die Wirkung des Anhebens der Polymerisationstemperatur während der Schlammpolymerisation von Propylen unter den in Ausführungsbeispiel 6 genannten Bedingungen, wobei das folgende Kokatalysatorsystem verwendet wurde: TEAL: 12,0 Millimol und MPT: 3,0 Millimol.

Lauf

Nr.	Temperatur, °C	Aktivität/II
54	55	7 460/89,8
55	65	10 040/90,9
56	75	11 754/89,6
57	85	10 264/82,9

Diese Daten zeigen — anders als die Daten aus Ausführungsbeispiel 11 — eine Abnahme des Isotaktischen Index bei Zunahme der Polymerisationstemperatur.

Wie aus dem Vorgegangenen ersichtlich wird, resultiert der Einsatz von Dialkylaluminiummonohalogenid in Kombination mit dem Trialkylaluminium in einer Verbesserung der Katalysatorleistung. Generell verbessert sich der Isotaktische Index im Vergleich zu einem lediglich die Trialkylaluminium-Komponente enthaltenden Katalysator, wobei der Isotaktische Index selbst dann auf guten Niveauebenen gehalten werden kann, wenn der Schmelzindex variiert wird, wie der Isotaktische Index auch bei einem Anheben der Polymerisationstemperatur auf guten Niveauebenen gehalten werden kann.

Die vorstehenden Ausführungsbeispiele illustrieren bestimmte Verkörperungen der vorliegenden Erfindung und sind daher nicht in irgendeinem eingrenzenden Sinne aufzufassen. Der angestrebte Geltungsbereich des Erfindungsschutzes ist in den nachstehenden Patentansprüchen dargelegt.