

3 ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die Polymerisation von Propen mit heterogenisierten Metallocen/Methylaluminoxankatalysatoren und ermöglicht eine Einschätzung, welche Polymere bei Einsatz der verwendeten Zirconocene und Polymerisationsverfahren in technischen Prozessen erhalten werden könnten. Schwerpunkt dieser Untersuchungen bildet die Evaluierung, wie stark sich die Trägerung der Metallocene und die durchgeführten Polymerisationsverfahren auf die Aktivitäten und Eigenschaften der Produkte auswirken¹.

Die in dieser Arbeit verwendeten Zirconocene sind in Abbildung 3-1 dargestellt.

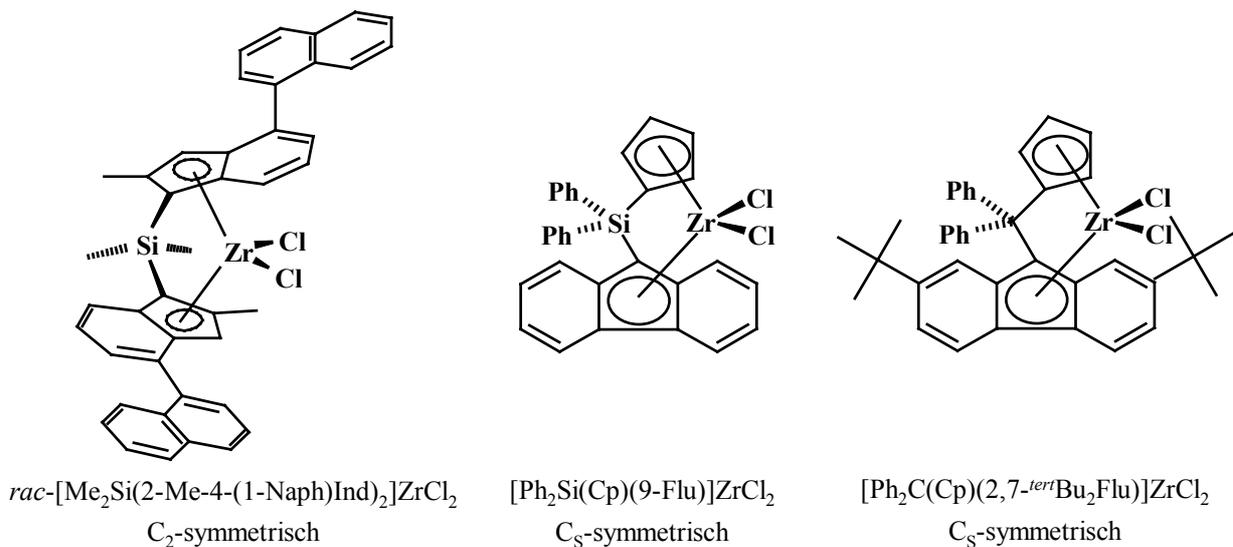


Abbildung 3-1 *In verschiedenen Polymerisationsverfahren eingesetzte Zirconocene*

Die Auswirkungen der Heterogenisierung auf die Polymerisation sind im Falle der drei untersuchten Metallocen/MAO-Katalysatorsysteme ähnlich. Verglichen mit nicht geträgerten Systemen führt die Heterogenisierung auf SiO_2/MAO zu einer Verringerung der Aktivitäten. Dieser Unterschied ist im Falle der Herstellung isotaktischen Polypropens mit $rac\text{-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wesentlich größer als bei der Bildung syndiotaktischen Polypropens mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Die geträgerten Metallocene zeigen eine höhere thermische Stabilität, insbesondere bei der Polymerisation in der Gasphase.

Durch Vergleich der Polymerisationsaktivitäten sowie der Produkteigenschaften wie Molmasse, Mikrostruktur, Schmelztemperatur, Kristallinität, Modifikation und Morphologie können aufgrund der so einheitlich wie möglich gewählten Versuchsbedingungen erstmalig alle technisch relevanten Polymerisationsverfahren miteinander verglichen werden. Tabelle 3-1 fasst die Ergebnisse der Polymerisationen und der Polymeranalytik zusammen². Die mittels geträgerter Zirconocene hergestellten Polymere unterscheiden sich bezüglich

chemischer Eigenschaften wie der Mikrostruktur nur geringfügig von den mit Hilfe löslicher Metallocene erhaltenen Produkte, trotzdem liegen signifikante Unterschiede bei physikalischen Eigenschaften wie der Molmasse vor.

Tabelle 3-1 Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich der Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO (isotaktisches Polypropen) und [Ph₂Si(Cp)(9-Flu)]ZrCl₂/MAO (syndiotaktisches Polypropen)

| | <i>Lösung</i> | | <i>Masse</i> | | <i>Slurry</i> | | <i>Slurry-Masse</i> | | <i>Gasphase</i> | |
|--------------------------------------|---------------|------------|--------------|------------|---------------|------------|---------------------|------------|-----------------|------------|
| | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> |
| Produktivität | +++ | ++ | +++ | + | + | ++ | + | + | ++ | ++ |
| Abtrennung des Lösungsmittels | - | - | + | + | - | - | + | + | + | + |
| Reactor fouling | - | - | - | - | 0 | 0 | + | ++ | ++ | ++ |
| Temperaturkontrolle | + | 0 | + | + | + | + | + | ++ | +++ | +++ |
| Mikrostruktur | +++ | + | +++ | ++ | ++ | 0 | ++ | + | ++ | 0 |
| Molmassen | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | 0 |
| Morphologiekontrolle | + | 0 | + | 0 | + | + | ++ | ++ | +++ | +++ |

+++ : hervorragend, ++ : sehr gut, + : gut, 0 : befriedigend, - : nachteilig

Bei den Verfahren mit Trägerfixierung des Metallocens tritt eine Limitierung des Stofftransports mittels Diffusion durch den laminaren Grenzfilm zwischen zwei Phasen auf. Da dieser Stofftransportprozess proportional zu $T^{1/2}$ beschleunigt wird, die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch proportional mit $e^{-1/T}$ wächst, verstärkt sich das Konzentrationsgefälle zwischen Bulkphase des Reaktors und den katalytisch aktiven Zentren bei den Verfahren mit Trägerung des Metallocens mit der Temperatur. Hierfür spricht das verstärkte Auftreten der 2,1-*meso*-Regiofehler bei der Bildung isotaktischen Polypropens unter Einsatz dieser Verfahren.

Die Molmassen der Polypropene nehmen stets in der Reihenfolge der Verfahren Slurry-Masse, Slurry, Gasphase ab, was parallel mit der Zunahme des Konzentrationsgefälles zwischen Bulkphase des Reaktors und den katalytisch aktiven Zentren einhergeht.

Die Kontrolle der Morphologie der hergestellten isotaktischen und syndiotaktischen Polypropene gelingt mit dem eingesetzten Katalysatormaterial hervorragend. Die in den

Prozessen mit Heterogenisierung des Katalysatorsystems hergestellten Polymere bestehen aus Partikeln, die bezüglich ihrer Form eine Replikation des Trägermaterials darstellen³.

Mit dem Katalysatorsystem $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ konnte das unter diesen Bedingungen bis heute mit Abstand am höchsten syndiotaktische Polypropen (Anteil der rrrr-Pentade: 97 %) hergestellt werden. Die mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ nach seiner indirekten Trägerung auf SiO_2/MAO erzielten Aktivitäten und Stereoselektivitäten stellen die höchsten jemals bei der Herstellung syndiotaktischen Polypropens erreichten Werte dar (siehe Tabelle 3-2).

Tabelle 3-2 Übersicht über die mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei der Polymerisation von Propen in Lösung und in Slurry erzielten Ergebnisse

| | | Polymerisationstemperatur T_P | | | | | |
|---|---------------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | Verfahren | 0 °C | 15 °C | 30 °C | 45 °C | 60 °C |
| Aktivität [$\text{kg}_{\text{PP}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Propen}}/\text{l}$] | <i>Lösung</i> | | 870 | 1530 | 2010 | 2590 | 3980 |
| | <i>Slurry</i> | | 130 | 650 | 1400 | 2600 | 3920 |
| rrrr [%] | <i>Lösung</i> | | 97.0 | 94.4 | 89.3 | 88.5 | 85.1 |
| | <i>Slurry</i> | | 96.2 | 92.2 | 90.5 | 88.2 | 83.6 |
| Schmelztemperatur T_m [°C] | <i>Lösung</i> | | 149.0 | 143.3 | 137.1 | 134.5 | 122.5 |
| | <i>Slurry</i> | | 146.3 | 139.4 | 135.6 | 129.4 | 121.5 |
| M_n [g/mol] | <i>Lösung</i> | | 670000 | 606000 | 434000 | 327000 | 183000 |
| | <i>Slurry</i> | | 385000 | 326000 | 258000 | 152000 | 103000 |

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden neue donatoratomstabilisierte Aluminiumalkyle als Cokatalysatoren zur Homopolymerisation von Propen und Ethen mit der Übergangsmetallkomponente Titan-tetrachlorid untersucht.

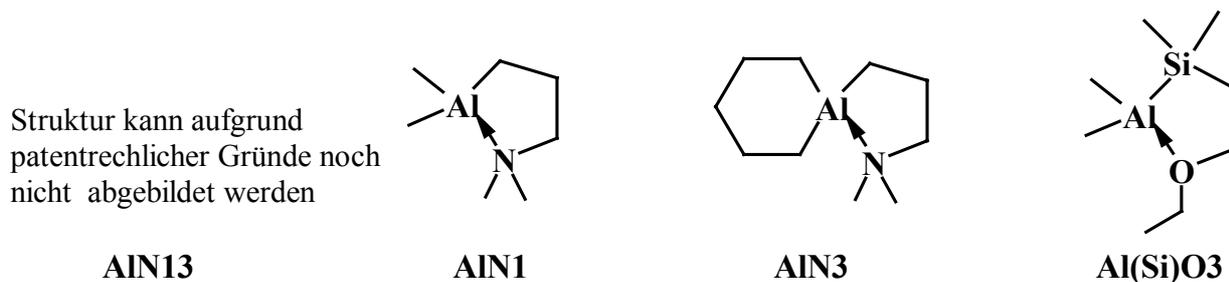


Abbildung 3-2 Donoratomstabilisierte Aluminiumalkyle

Die in diesen Aluminiumalkylen enthaltenen Heteroatome führen zu einer intramolekularen koordinativen Donor→Akzeptor-Bindung unter Ausbildung eines fünf- oder sechsgliedrigen Chelatrings, so dass die Verbindungen koordinativ abgesättigt sind (siehe Abbildung 3-2).

Die Trägerung einer Katalysatorkomponente auf Magnesiumdichlorid führte zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung. Die höchsten Werte wurden bei Einsatz gelöster donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle in Kombination mit dem Ziegler-Natta-Katalysator $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ erhalten. In dieser Arbeit gelang erstmals die Polymerisation von Propen unter Einsatz der donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle⁴. Die in Anwesenheit donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle erzielten Ergebnisse übertreffen die unter den gleichen Bedingungen mit dem kommerziell erhältlichen und in der Technik weit verbreiteten Triethylaluminium beobachteten Resultate (siehe Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3 *Aktivitäten und Produkteigenschaften der bei 45 °C mit $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ und gelösten Aluminiumalkylen hergestellten Polypropene, Al/Ti = 5*

| Aluminiumalkyl | Aktivität [$\text{kg}_{\text{PP}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Propen}}/\text{l}$] | T_m [°C] | mmmm [%] | M_n [g/mol] |
|-------------------------|--|---------------|-------------|------------------|
| AlEt₃ | 340 | 153.8 | 44.0 | 215000 |
| AlN1 | 315 | 155.8 | 37.9 | 475000 |
| AlN13 | 455 | 154.4 | 45.5 | 521000 |
| AlN3 (Dimer) | 105 | 154.2 | 39.1 | 635000 |
| Al(Si)O3 | 45 | 156.7 | 47.4 | 416000 |

Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die cokatalytische Leistung des AlN13, welche diejenige des AlEt₃ um 33 % übertrifft. Gleichzeitig führt die Donoratomfunktionalisierung des Cokatalysators zur Erhöhung der Stereoregularität und der Schmelztemperatur der Polymere. Dieses gilt für die meisten getesteten Cokatalysatoren. Die Molmassen der hergestellten Polypropene liegen durchweg in dem für ihre technische Verarbeitung wünschenswerten Bereich.

4 SUMMARY

The first part of this thesis deals about polymerization of propene with supported metallocene/MAO-catalysts. It enables to estimate to what extent the zirconocenes and polymerization procedures used can be applied to technical processes. Special emphasis was put on the investigation of the effects of the heterogenization and polymerization process on the activities and the product properties¹.

The zirconocenes used in this work are shown in Figure 4-1.

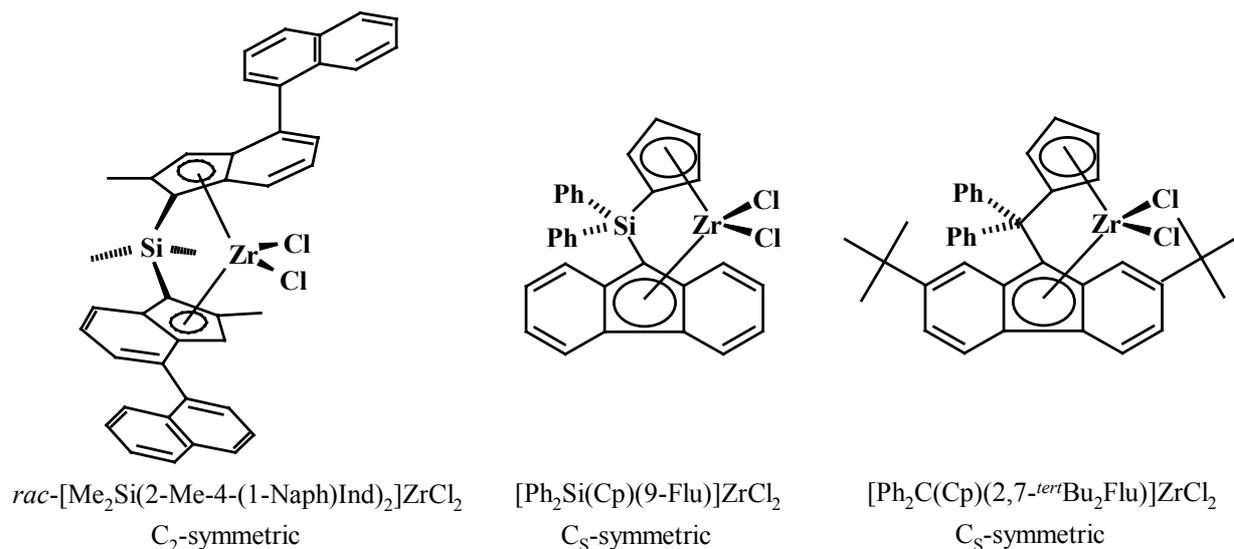


Figure 4-1 *Zirconocenes used in different polymerization processes*

When being supported all zirconocenes investigated in this work show similar effects on the polymerization behavior. Compared to non-supported catalyst systems the heterogenization on SiO_2/MAO causes a decrease of the activities. This difference in activities is in the case of the isospecific catalyst system $rac\text{-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ much bigger than with the syndiospecific catalyst system $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Supported metallocenes show a higher thermal stability, especially in gas phase polymerizations.

By comparing activities and product properties such as molar mass, microstructure, melting temperature, crystallinity, modification and morphology all polymerization processes of technical relevance can be compared in the first time. For this reason all experimental conditions were chosen as uniform as possible. Table 4-1 summarizes the results of the polymerizations and the polymer analyses². The polymers obtained by using supported zirconocenes differ slightly from the products of soluble metallocenes. However, there are significant differences in the physical properties, i. e. molar mass.

A limitation of the monomer transport by diffusion through the laminar border between two phases is taking place in the processes with heterogenization of the metallocene. This transport is accelerated by $T^{1/2}$ while the reaction rate increases with $e^{-1/T}$. This enhances the difference of the concentration between the bulk phase of the reactor and the catalytically active centers in the case of the processes with supported metallocenes with increasing temperature. The elevated presence of 2,1-*meso*-regioirregularities in isotactic polymers produced by the processes slurry, slurry-bulk and gas phase can be explained by these facts.

Table 4-1 Summary of the results obtained in the polymerisation of propene with *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO (isotactic polypropene) and [Ph₂Si(Cp)(9-Flu)]ZrCl₂/MAO (syndiotactic polypropene)

| | <i>solution</i> | | <i>bulk</i> | | <i>slurry</i> | | <i>slurry-bulk</i> | | <i>gas phase</i> | |
|-------------------------------|-----------------|------------|-------------|------------|---------------|------------|--------------------|------------|------------------|------------|
| | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> | <i>iPP</i> | <i>sPP</i> |
| productivity | +++ | ++ | +++ | + | + | ++ | + | + | ++ | ++ |
| removal of the solvent | - | - | + | + | - | - | + | + | + | + |
| reactor fouling | - | - | - | - | 0 | 0 | + | ++ | ++ | ++ |
| temperature control | + | 0 | + | + | + | + | + | ++ | +++ | +++ |
| microstructure | +++ | + | +++ | ++ | ++ | 0 | ++ | + | ++ | 0 |
| molar masses | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | 0 |
| morphology control | + | 0 | + | 0 | + | + | ++ | ++ | +++ | +++ |

+++ : superb, ++ : very good, + : good, 0 : satisfactory, - : unfavorably

The molar masses of the polypropenes decrease always in the order of the processes slurry-bulk, slurry, gas phase which goes parallel with an increase of the concentration gradient between the bulk phase of the reactor and the catalytically active centers on the SiO₂/MAO particles.

The morphology of the isotactic and syndiotactic polypropenes can be controlled magnificently by the catalyst material used. The polymers produced in processes with heterogenization of the catalyst system consist of particles which are replications of the supporting material with respect to their shape³.

By using the catalyst system [Ph₂C(Cp)(2,7-*tert*Bu₂Flu)]ZrCl₂/MAO the highest syndiotactic polypropene (amount of rrrr-pentad: 97 %) could be produced in this work by far. The activities and stereoselectivities obtained by [Ph₂C(Cp)(2,7-*tert*Bu₂Flu)]ZrCl₂ after its

heterogenization on SiO₂/MAO are the highest values ever reached in the production of syndiotactic polypropene (see Table 4-2).

Table 4-2 Overview over the results obtained with $[Ph_2C(Cp)(2,7\text{-}tert\text{-}Bu_2Flu)]ZrCl_2/MAO$ in the polymerization of propene in solution and in slurry

| | process | polymerization temperature T _P | | | | |
|---|-----------------|---|--------|--------|--------|--------|
| | | 0 °C | 15 °C | 30 °C | 45 °C | 60 °C |
| activity [kg _{PP} /mol _{Zr} · h · mol _{propene} /l] | <i>solution</i> | 870 | 1530 | 2010 | 2590 | 3980 |
| | <i>slurry</i> | 130 | 650 | 1400 | 2600 | 3920 |
| rrrr [%] | <i>solution</i> | 97.0 | 94.4 | 89.3 | 88.5 | 85.1 |
| | <i>slurry</i> | 96.2 | 92.2 | 90.5 | 88.2 | 83.6 |
| melting temperature T _m [°C] | <i>solution</i> | 149.0 | 143.3 | 137.1 | 134.5 | 122.5 |
| | <i>slurry</i> | 146.3 | 139.4 | 135.6 | 129.4 | 121.5 |
| M _η [g/mol] | <i>solution</i> | 670000 | 606000 | 434000 | 327000 | 183000 |
| | <i>slurry</i> | 385000 | 326000 | 258000 | 152000 | 103000 |

In the second part of this thesis new aluminium alkyls are studied in the homopolymerization of propene and ethene. The cocatalytic properties of these donoratomstabilized aluminium alkyls when being combined with the transition metal component titanium tetrachloride were the center of interest. The heteroatoms present in these aluminium alkyls form an intramolecular coordinative donor→acceptor bond and a five- or six-membered chelat ring is formed. This molecules are coordinatively saturated (see Figure 4-2).

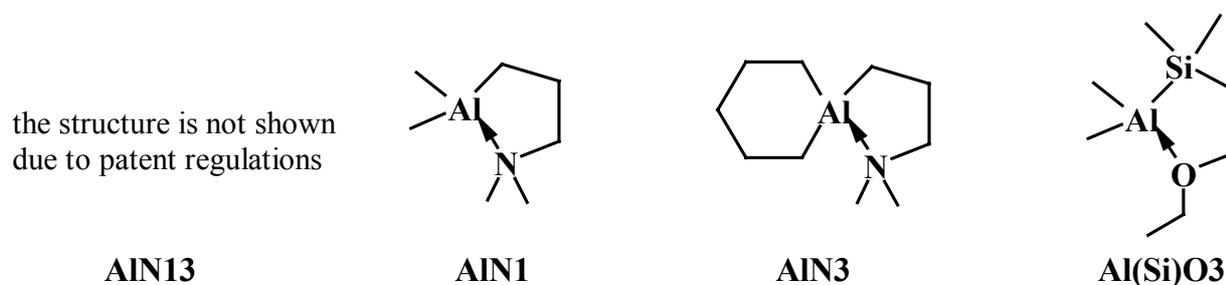


Figure 4-2 Donoratomstabilized aluminium alkyls

An huge increase of the activities was reached by supporting of one catalyst component on magnesium dichloride. The best results were obtained by using the aluminium alkyls in

solution in combination with the Ziegler-Natta-catalyst $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$. In this thesis the first polymerizations of propene were performed in the presence of these donoratomstabilized aluminium alkyls ever⁴. By using donoratomstabilized aluminium alkyls the results surpass the results which can be obtained with commercial triethylaluminium (see Table 4-3).

Table 4-3 *Activities and product properties of the polypropenes produced with $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ and dissolved aluminium alkyls at 45 °C, Al/Ti = 5*

| aluminium alkyl | activity | T_m | mmmm | M_η |
|-------------------------|--|-------|------|----------|
| | [$\text{kg}_{\text{PP}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{propene}}/\text{l}$] | [°C] | [%] | [g/mol] |
| AlEt₃ | 340 | 153.8 | 44.0 | 215000 |
| AlN1 | 315 | 155.8 | 37.9 | 475000 |
| AlN13 | 455 | 154.4 | 45.5 | 521000 |
| AlN3 (Dimer) | 105 | 154.2 | 39.1 | 635000 |
| Al(Si)O3 | 45 | 156.7 | 47.4 | 416000 |

AlN13 showed itself to be an excellent cocatalyst because it exceeds the performance of AlEt₃ with 33 %. An increase of the stereoregularity and the melting temperature of the polymers is taking place at the same time with AlN13 and most of the other cocatalysts tested in this work. The molar masses of the polypropenes are found to be in the range of interest with respect to their technical processing.