



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 04 509 T2 2005.08.11**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 206 499 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 04 509.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/05707**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 933 987.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/092406**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **06.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.08.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 23/10**

**C08F 297/08, B65D 1/00**

(30) Unionspriorität:

**00201931 31.05.2000 EP**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**PELLICONI, Anteo, I-45030 Santa Maria  
Maddalena, IT; HUOVINEN, Helena, Päivi, I-20059  
Vimercate, IT; DI DIEGO, Maria, I-40138 Bologna, IT**

(54) Bezeichnung: **PROPYLENPOLYMERZUSAMMENSETZUNG MIT VERBESSERTER SCHLAGZÄHIGKEIT UND  
SEHR GUTEN OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN**

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**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft neue Propylenpolymerzusammensetzungen mit verbesserter Schlagzähigkeit und hervorragenden optischen Eigenschaften.

**[0002]** Isotaktisches Polypropylen ist bekanntlich mit einer außergewöhnlichen Kombination hervorragender Eigenschaften ausgestattet und eignet sich daher für eine sehr große Zahl von Verwendungszwecken, besitzt aber nachteiligerweise eine unzureichende Schlagzähigkeit. Es wurden Versuche angestellt, diesen Nachteil zu beseitigen, entweder durch sachgemäße Abänderung des Syntheseverfahrens oder durch Mischen mit Kautschuken.

**[0003]** Die Abänderungen des Syntheseverfahrens bestehen im wesentlichen in der Einführung eines oder mehrerer Copolymerisationsschritte in das Verfahren der stereoregulären Propylenhomopolymerisation. Insbesondere ist es bekanntlich für bestimmte Anwendungen nützlich, die Kristallinität des Propylenhomopolymers durch Copolymerisation des Propylens mit kleinen Mengen von Ethylen und/oder  $\alpha$ -Olefinen, wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, herabzusetzen. So erhält man die sogenannten statistischen kristallinen Propylenocopolymere, die im Vergleich zum Homopolymer im wesentlichen durch bessere Flexibilität und Transparenz gekennzeichnet sind.

**[0004]** Diese Materialien können auf zahlreichen Anwendungsgebieten Anwendung finden, wie beispielsweise für Bewässerungsrohre, Rohre zum Transportieren von Trinkwasser und anderen flüssigen Lebensmitteln, Heizeinrichtungen, Einschichtflaschen (für Wasch- und Reinigungsmittel), Mehrschichtflaschen (für Getränke und Parfüms), Ein- oder Mehrschichtfolie für verschiedene Verpackungen und steife Lebensmittelbehälter.

**[0005]** Statistische Propylenocopolymere haben zwar eine gute Transparenz, bieten aber insbesondere in der Kälte keine in ausreichendem Maße bessere Schlagzähigkeit als das Homopolymer, das für die oben aufgeführten Anwendungen zufriedenstellend verwendet werden kann.

**[0006]** Es ist schon seit langem bekannt, daß die Schlagzähigkeit von Polypropylen durch Zusatz einer ausreichenden Menge von elastomerem Propylen-Ethylen-Copolymer zu den Homopolymeren durch mechanisches Vermischen oder sequentielle Polymerisation verbessert werden kann. Diese Verbesserung geht jedoch auf Kosten der Transparenz des Materials.

**[0007]** Zur Vermeidung dieses Nachteils wird in der US-PS 4,634,740 vorgeschlagen, das Polypropylen in schmelzflüssigem Zustand mit Propylen-Ethylen-Copolymeren, die mit speziellen Katalysatoren erhalten werden und einen Ethylengehalt im Bereich von 70 bis 85 Gew.-% aufweisen, zu vermischen. Diese Zusammensetzungen besitzen jedoch Transparenzwerte (Trübung, Haze), die weitgehend mit denen des Propylenhomopolymers vergleichbar sind. Die genannte Patentschrift lehrt daher nicht, wie Zusammensetzungen mit guter Transparenz zu erhalten sind.

**[0008]** Zur Überwindung der obigen Nachteile hat die Anmelderin zuvor kälteschlagzähe transparente Polypropylenzusammensetzungen hergestellt, die direkt bei der Polymerisation hergestellt werden können (sequentielle Copolymerisation). Diese Zusammensetzungen, die den Gegenstand der veröffentlichten Patentanmeldung EP-A-373660 bilden, enthalten sowohl ein kristallines statistisches Propylenocopolymer als auch ein elastomeres Copolymer von Ethylen mit Propylen und/oder  $C_4$ - $C_8$ - $\alpha$ -Olefinen mit 20 bis 70 Gew.-% Ethylen.

**[0009]** Gemäß jener Patentanmeldung haben die obigen Zusammensetzungen eine gute Ausgewogenheit mechanischer und chemisch-physikalischer Eigenschaften, da der Wert des Ethylengehalts des elastomeren Copolymers multipliziert mit dem Wert des Verhältnisses zwischen der intrinsischen Viskosität (I.V.) des bei Umgebungstemperatur in Xylol löslichen elastomeren Copolymers und derjenigen des statistischen Propylenocopolymers in einem vorgegebenen Bereich liegt.

**[0010]** In der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung EP-A-0557953 im Namen der Anmelderin werden Polyolefinzusammensetzungen beschrieben, bei denen man eine gute Ausgewogenheit von Transparenz, Steifigkeit und Schlagzähigkeit auch in der Kälte erhält, indem man ein kristallines statistisches Propylenocopolymer mit den richtigen Mengen einer mechanischen Mischung, die ein elastomeres Copolymer und ein oder mehrere, unter LLDPE, LDPE und HDPE ausgewählte Polymere enthält, modifiziert.

**[0011]** In der US-PS 5,994,482 werden Polypropylenlegierungen für Fasern beschrieben, die zwei verschiedene Propylen/Ethylen-Copolymere enthalten.

**[0012]** In der US-PS 5,658,628 werden Blasflaschen aus einem Polyolefinharz beschrieben, wobei das Harz durch Mischen eines statistischen Propylencopolymers mit einem Kristallschmelzpunkt von 110°C bis 145°C und 3 bis 10 Gew.-% Ethylen-Einheiten mit verschiedenen Arten von Polyethylenen hergestellt wird.

**[0013]** Es wurden nun neue Polypropylenzusammensetzungen gefunden, die sich durch eine optimale Ausgewogenheit von Transparenz, Steifigkeit und Schlagzähigkeit auch in der Kälte auszeichnen.

**[0014]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Propylenpolymerzusammensetzungen, enthaltend (in Gewichtsprozent):

- A) 70 bis 90% und vorzugsweise 75 bis 85% eines statistischen Copolymers von Propylen mit Ethylen mit einem Ethylengehalt von 1 bis 6% und vorzugsweise 1,5 bis 4% und einer in Xylol bei Raumtemperatur (etwa 23°C) unlöslichen Fraktion von mindestens 93% und vorzugsweise mindestens 94% und
- B) 10 bis 30% und vorzugsweise 15 bis 25% eines Copolymers von Propylen mit Ethylen mit einem Ethylengehalt von 8 bis 18% und vorzugsweise von 10 bis 18%,

worin das Verhältnis  $(B)/C_B^2$  des Gewichtsprozentsatzes von (B), bezogen auf das Gesamtgewicht von (A) und (B), zum Gewichtsprozentsatz von Ethylen in (B), bezogen auf das Gesamtgewicht von (B), der in der obigen Formel durch  $C_B^2$  wiedergegeben wird, 2,5 oder weniger und vorzugsweise 2 oder weniger beträgt. Die Untergrenze des Verhältnisses liegt vorzugsweise bei 0,5.

**[0015]** Der Begriff „Copolymer“ schließt Polymere mit mehr als einer Art von Comonomer ein. Insbesondere können neben Ethylen auch noch ein oder mehrere  $C_4$ - $C_{10}$ - $\alpha$ -Olefine vorhanden sein, vorausgesetzt, daß die Komponenten A) und B) mischbar bleiben. Ein bevorzugtes Merkmal der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist nämlich, daß durch mikroskopische Analyse nur eine Polymerphase (weitgehend ohne andere nicht mischbare Polymerphasen) nachweisbar ist.

**[0016]** Andere bevorzugte Merkmale für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind:

- ein MFR-L-Wert (Schmelzflußrate gemäß ASTM 1238, Condition L, d.h. 230°C und 2,16 kg Auflagegewicht) von 0,5 bis 50 g/10 min und insbesondere 0,5 bis 10 g/10 min; besonders bevorzugt, insbesondere für die Herstellung von Flaschen und Behältern (Extrusionsblasformen), 0,5 bis 2,5 g/10 min, ganz besonders bevorzugt 1 bis 2,5 g/10 min, zum Beispiel 1 bis 2 g/10 min;
- Polydispersitätsindex (PI): 5 oder weniger, vorzugsweise 4 oder weniger;
- intrinsische Viskosität  $[\eta]$  der bei Raumtemperatur in Xylol unlöslichen Fraktion (der gesamten Zusammensetzung): 1,5 bis 3 dl/g, besonders bevorzugt 2 bis 2,5 dl/g;
- intrinsische Viskosität  $[\eta]$  der bei Raumtemperatur in Xylol löslichen Fraktion (der gesamten Zusammensetzung): 1 bis 4,5 dl/g, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 dl/g.

**[0017]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen mindestens einen mittels DSC (Differentialkalorimetrie) bestimmten Schmelzpeak bei einer Temperatur von mehr als 140–145°C auf.

**[0018]** Außerdem haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise:

- einen Biegemodul von 600 MPa oder mehr;
- Trübung (bestimmt an Proben mit 2000 ppm DBS, d.h. Dibenzylidensorbitol): 12% oder weniger an 1-mm-Scheiben; 10% oder weniger an 50- $\mu$ m-Folien;
- Glanz (an Folien): 45% oder mehr;
- in Hexan extrahierbare Fraktion (FDA 177, 1520): weniger als 5 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%;
- bei Raumtemperatur in Xylol lösliche Fraktion: weniger als 25% und besonders bevorzugt weniger als 20%.

**[0019]** Die  $C_4$ - $C_{10}$ - $\alpha$ -Olefine, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Comonomere vorhanden sein können, werden durch die Formel  $CH_2=CHR$  wiedergegeben, wobei R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest (insbesondere Phenyl) steht.

**[0020]** Beispiele für die  $C_4$ - $C_{10}$ - $\alpha$ -Olefine sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen. Besonders bevorzugt ist 1-Buten.

**[0021]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können durch sequentielle Polymerisation in mindestens zwei Polymerisationsschritten hergestellt werden. Eine derartige Polymerisation wird in Gegenwart von stereospezifischen Ziegler-Natta-Katalysatoren durchgeführt. Eine wesentliche Komponente dieser Katalysato-

ren ist eine feste Katalysatorkomponente, die eine Titanverbindung mit mindestens einer Titan-Halogen-Bindung und eine Elektronendonatorverbindung auf einem Magnesiumhalogenid in aktiver Form geträgert enthält. Eine weitere wesentliche Komponente (Cokatalysator) ist eine Organoaluminiumverbindung, wie eine Aluminiumalkylverbindung.

**[0022]** Gegebenenfalls wird ein externer Donator zugegeben.

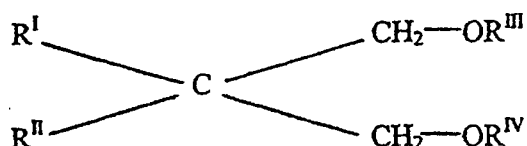
**[0023]** Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen verwendeten Katalysatoren sind in der Lage, Polypropylen mit einem Isotaktizitätsindex von mehr als 90% und vorzugsweise mehr als 95% zu produzieren.

**[0024]** Außerdem müssen diese Katalysatoren eine so hohe Empfindlichkeit gegenüber Molekulargewichtsreglern (insbesondere Wasserstoff) besitzen, daß Polypropylen mit MFR-Werten von weniger als 1 g/10 min bis 100 g/10 min oder mehr produziert werden kann.

**[0025]** Katalysatoren mit den obigen Kennzeichen sind in der Patentliteratur gut bekannt; besonders vorteilhaft sind die Katalysatoren gemäß der US-PS 4,399,054 und der europäischen Patentschrift 45977. Weitere Beispiele sind der US-PS 4,472,524 zu entnehmen.

**[0026]** Die in den Katalysatoren verwendeten festen Katalysatorkomponenten enthalten als Elektronendonatoren (interne Donatoren) Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Ketonen, Lactonen, Verbindungen mit N-, P- und/oder S-Atomen und Estern von Mono- oder Dicarbonsäuren.

**[0027]** Besonders gut geeignete Elektronendonatorverbindungen sind 1,3-Diether der Formel:



worin R<sup>I</sup> und R<sup>II</sup> gleich oder verschieden sind und für C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Cycloalkyl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Arylreste stehen; R<sup>III</sup> und R<sup>IV</sup> gleich oder verschieden sind und für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste stehen; oder 1,3-Diether, in denen das Kohlenstoffatom in der 2-Position zu einer cyclischen oder polycyclischen Struktur mit 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatomen oder 5-n bzw. 6-n' Kohlenstoffatomen und n Stickstoffatomen bzw. n' Heteroatomen aus der Gruppe bestehend aus N, O, S und Si, wobei n für 1 oder 2 steht und n' für 1, 2 oder 3 steht, gehört, wobei die Struktur zwei oder drei Ungesättigtheiten (Cyclopolyen-Struktur) enthält und gegebenenfalls mit anderen cyclischen Strukturen kondensiert oder mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe bestehend aus linearen und verzweigten Alkylresten; Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkarylresten und Halogenen substituiert ist oder mit anderen cyclischen Strukturen kondensiert und mit einem oder mehreren der obigen Substituenten, die auch an die kondensierten cyclischen Strukturen gebunden sein können, substituiert ist; wobei einer oder mehrere der obigen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkarylreste und die kondensierten cyclischen Strukturen gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome als Ersatz für Kohlenstoff- und/oder Wasserstoffatome enthalten.

**[0028]** Ether dieser Art werden in den veröffentlichten europäischen Patentanmeldungen 361493 und 728769 beschrieben.

**[0029]** Repräsentative Beispiele für die Diether sind 2-Methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-cyclopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-isoamyl-1,3-dimethoxypropan und 9,9-Bis(methoxymethyl)fluoren.

**[0030]** Durch Verwendung dieser Diether werden die obengenannten bevorzugten P.I.-Werte direkt bei der Polymerisation erhalten.

**[0031]** Weitere geeignete Elektronendonatorverbindungen sind Phthalsäureester, wie Diisobutyl-, Dioctyl-, Diphenyl- und Benzylbutylphthalat.

**[0032]** Die Herstellung der obigen Katalysatorkomponenten wird nach verschiedenen Verfahren durchgeführt.

**[0033]** So setzt man beispielsweise ein  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ -Addukt (insbesondere in Form von kugelförmigen Teilchen), worin  $n$  im allgemeinen für 1 bis 3 steht und ROH für Ethanol, Butanol oder Isobutanol steht, mit einem Überschuß an die Elektronendonatorverbindung enthaltendem  $\text{TiCl}_4$  um. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 80 bis 120°C. Dann wird der Feststoff isoliert und in An- oder Abwesenheit der Elektronendonatorverbindung erneut mit  $\text{TiCl}_4$  umgesetzt, danach abgetrennt und mit Aliquots eines Kohlenwasserstoffs chloridionenfrei gewaschen.

**[0034]** In der festen Katalysatorkomponente liegt die Titanverbindung, ausgedrückt als Ti, im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% vor. Die Menge an Elektronendonatorverbindung, die an der festen Katalysatorkomponente fixiert bleibt, beträgt im allgemeinen 5 bis 20 Mol-%, bezogen auf das Magnesiumdihalogenid.

**[0035]** Als Titanverbindungen für die Herstellung der festen Katalysatorkomponente kann man die Halogenide und die Halogenidalkoholate des Titans verwenden. Bevorzugt ist Titan-tetrachlorid.

**[0036]** Die oben beschriebenen Umsetzungen führen zur Bildung eines Magnesiumhalogenids in aktiver Form. In der Literatur sind andere Umsetzungen bekannt, die ausgehend von anderen Magnesiumverbindungen als Halogeniden, wie z.B. Magnesiumcarboxylaten, zur Bildung von Magnesiumhalogenid in aktiver Form führen.

**[0037]** Die aktive Form von Magnesiumhalogenid in der festen Katalysatorkomponente ist dadurch zu erkennen, daß im Röntgenspektrum der Katalysatorkomponente der im Spektrum des nicht aktivierten Magnesiumhalogenids (mit einer Oberfläche von weniger als 3 m<sup>2</sup>/g) erscheinende intensivste Reflex nicht mehr vorhanden ist, aber stattdessen ein Halo aufweist, dessen maximale Intensität gegenüber dem intensivsten Reflex des nicht aktivierten Magnesiumdihalogenids verschoben ist, oder dadurch, daß der intensivste Reflex eine um mindestens 30% größere Halbwertsbreite als der intensivste Reflex, der im Spektrum des nicht aktivierten Magnesiumhalogenids erscheint, aufweist. Am aktivsten sind diejenigen Formen, bei denen im Röntgenspektrum der festen Katalysatorkomponente das oben erwähnte Halo erscheint.

**[0038]** Unter den Magnesiumhalogeniden ist Magnesiumchlorid bevorzugt. Im Fall der aktivsten Formen von Magnesiumchlorid zeigt das Röntgenspektrum der festen Katalysatorkomponente ein Halo anstelle des Reflexes, der im Spektrum des nicht aktivierten Magnesiumchlorids bei 2,56 Å erscheint.

**[0039]** Zu den als Cokatalysatoren verwendeten Aluminiumalkylverbindungen gehören die Aluminiumtrialkyle, wie Aluminiumtriethyl, Aluminiumtriisobutyl, Aluminium-tri-n-butyl, und lineare und cyclische Aluminiumalkylverbindungen mit zwei oder mehr Al-Atomen, die über N- oder O-Atome oder  $\text{SO}_4^-$  oder  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen aneinander gebunden sind.

**[0040]** Die Aluminiumalkylverbindung wird im allgemeinen in einer solchen Menge verwendet, daß das Al/Ti-Verhältnis 1 bis 1000 beträgt.

**[0041]** Zu den Elektronendonatorverbindungen, die als externe Donatoren verwendet werden können, gehören Ester aromatischer Säuren, wie Benzoesäurealkylester, und insbesondere Siliciumverbindungen mit mindestens einer Si-OR-Bindung, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht.

**[0042]** Beispiele für Siliciumverbindungen sind (tert-Butyl)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (Cyclohexyl)(methyl)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (Phenyl)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (Cyclopentyl)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 1,3-Diether der oben beschriebenen Formeln können ebenfalls mit Vorteil verwendet werden. Wenn es sich bei dem internen Donator um einen dieser Diether handelt, kann man die externen Donatoren weglassen.

**[0043]** Wie bereits gesagt, kann das Polymerisationsverfahren in mindestens zwei sequentiellen Schritten durchgeführt werden, wobei man die Komponenten A) und B) in separaten aufeinanderfolgenden Schritten herstellt, wobei man in jedem Schritt außer dem ersten Schritt in Gegenwart des im vorhergehenden Schritt gebildeten Polymers und des im vorhergehenden Schritt verwendeten Katalysators arbeitet. Der Katalysator wird im allgemeinen nur im ersten Schritt zugegeben, hat jedoch eine so hohe Aktivität, daß er für alle nachfolgenden Schritte noch aktiv ist.

**[0044]** Vorzugsweise wird die Komponente A) vor der Komponente B) hergestellt.

**[0045]** Die Regulierung des Molekulargewichts erfolgt mit bekannten Reglern, insbesondere Wasserstoff.

- [0046]** Durch richtige Bemessung der Konzentration des Molekulargewichtsreglers in den relevanten Schritten erhält man die oben beschriebenen MFR- und  $[\eta]$ -Werte.
- [0047]** Das gesamte Polymerisationsverfahren, das kontinuierlich oder diskontinuierlich sein kann, wird nach bekannten Techniken und in der Flüssigphase, gegebenenfalls in Gegenwart von inertem Verdünnungsmittel, oder in der Gasphase oder nach Flüssigkeit/Gas-Mischtechniken durchgeführt. Vorzugsweise führt man den Propylencopolymerisationsschritt bzw. die Propylencopolymerisationsschritte zur Herstellung der Komponente A) in flüssigem Propylen als Verdünnungsmittel und die anderen Polymerisationsschritte in der Gasphase durch. Dabei sind abgesehen vom Abgasen nicht umgesetzter Monomere im allgemeinen keine Zwischenschritte erforderlich.
- [0048]** Die Reaktionszeit, der Reaktionsdruck und die Reaktionstemperatur der beiden Schritte sind nicht kritisch, jedoch beträgt die Temperatur am besten 20 bis 100°C. Man kann bei Normaldruck oder Überdruck arbeiten.
- [0049]** Die Katalysatoren können mit kleinen Olefinmengen vorkontaktiert werden (Vorpolymerisation).
- [0050]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch durch separate Herstellung der Komponenten A) und B) mit den gleichen Katalysatoren und weitgehend unter den gleichen Polymerisationsbedingungen wie oben erläutert (außer daß man kein gänzlich sequentielles Polymerisationsverfahren durchführt, sondern die Komponenten und Fraktionen in separaten Polymerisationsschritten herstellt) und anschließendes mechanisches Vermischen der Komponenten und Fraktionen in schmelzflüssigem oder erweichtem Zustand erhältlich. Hierfür können herkömmliche Mischapparaturen, wie Schneckenextruder, insbesondere Doppelschneckenextruder, verwendet werden.
- [0051]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem in der Technik gemeinhin eingesetzte Additive enthalten, wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Nukleierungsmittel, Farbstoffe und Füllstoffe.
- [0052]** Insbesondere erbringt der Zusatz von Nukleierungsmitteln eine beträchtliche Verbesserung wichtiger physikalisch-chemischer Eigenschaften, wie Biegemodul, Wärmeformbeständigkeit (HDT, Heat Distortion Temperature), Streckspannung und Transparenz.
- [0053]** Typische Beispiele für Nukleierungsmittel sind Benzoesäure-tert-butylester und die 1,3- und 2,4-Dibenzylidensorbitole.
- [0054]** Die Nukleierungsmittel werden den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugegeben.
- [0055]** Die Zugabe anorganischer Füllstoffe, wie Talk, Calciumcarbonat und Mineralfasern, erbringt ebenfalls eine Verbesserung einiger mechanischer Eigenschaften, wie Biegemodul und HDT. Talk kann auch nukleierend wirken.
- [0056]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich besonders gut für die Herstellung von Flaschen und Behältern mit verbesserter Schlagzähigkeit und hervorragenden optischen Eigenschaften. Derartige Flaschen und Behälter können ein- oder mehrschichtig sein und gegebenenfalls Schichten aus anderen thermoplastischen oder elastomeren Polymeren enthalten.
- [0057]** Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung dieser Flaschen und Behälter ist das Extrusionsblasformen.
- [0058]** Bei diesem Verfahren, das in der einschlägigen Technik gut bekannt ist, wird ein Vorformling extrudiert, welcher dann mit Gas (Luft) so weit ausgeblasen wird, daß er auf der Innenfläche einer Form haftet, wodurch man die Flasche oder den Behälter erhält.
- [0059]** Einzelheiten sind in den folgenden Beispielen angeführt, die die vorliegende Erfindung erläutern sollen, ohne sie einzuschränken.

## FESTE KATALYSATORKOMPONENTE

**[0060]** Bei der bei der Polymerisation verwendeten festen Katalysatorkomponente handelt es sich um eine auf Magnesiumchlorid geträgerte hoch stereospezifische Ziegler-Natta-Katalysator-Komponente, die folgendermaßen hergestellt wird.

**[0061]** In einen mit Stickstoff gespülten 500-ml-Vierhalskolben wurden bei 0°C 250 mL  $\text{TiCl}_4$  eingetragen. Unter Rühren wurden 10,0 g mikrokugelförmiges  $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (hergestellt nach dem Verfahren gemäß Bsp. 2 der US-PS 4,399,054, aber bei 3000 U/min anstelle von 10000 U/min) und 7,4 mmol 9,9-Bis(methoxymethyl)fluoren zugegeben. Die Temperatur wurde auf 100°C erhöht und 120 min beibehalten. Dann wurde der Rührer abgestellt, das feste Produkt absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgehebert. Nach Zugabe von 250 mL frischem  $\text{TiCl}_4$  wurde die Mischung 60 min bei 120°C umgesetzt, wonach die überstehende Flüssigkeit abgehebert wurde. Der Feststoff wurde sechsmal ( $6 \times 100$  mL) bei 60°C mit wasserfreiem Hexan gewaschen. Schließlich wurde der Feststoff unter Vakuum getrocknet und analysiert. Die erhaltene feste Katalysatorkomponente enthielt 3,5 Gew.-% Ti und 18,1 Gew.-% 9,9-Bis-(methoxymethyl)fluoren.

## KATALYSATORSYSTEM UND VORPOLYMERISATIONSBEHANDLUNG

**[0062]** Vor dem Eintragen in die Polymerisationsreaktoren wird die oben beschriebene feste Katalysatorkomponente bei 15°C über einen Zeitraum von 30 Minuten mit Aluminiumtriethyl (TEAL) in einer solchen Menge, daß das TEAL/Ti-Molverhältnis gleich 300 ist, kontaktiert.

**[0063]** Das Katalysatorsystem wird dann einer Vorpolymerisation unterworfen, indem man es etwa 9 Minuten bei 20°C in flüssigem Propylen suspendiert hält, bevor es in den ersten Polymerisationsreaktor eingetragen wird.

## BEISPIELE 1-2

## Angewandte Analysenmethoden.

**[0064]** Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werte werden mit Hilfe der folgenden Testmethoden erhalten.

## Schmelzflußrate MFR

**[0065]** Bestimmt gemäß ASTM D 1238, Condition L.

## Ethylengehalt der Polymere (C2-Gehalt)

**[0066]** Bestimmt mittels IR-Spektroskopie.

## Molverhältnisse der Einsatzgase

**[0067]** Bestimmt mittels Gaschromatographie.

## Biegemodul

**[0068]** Bestimmt gemäß ISO 178.

## Duktil-Spröd-Übergangstemperatur (D/S)

**[0069]** Bestimmt gemäß der internen Methode MA 17324, die auf Anfrage erhältlich ist.

**[0070]** Gemäß dieser Methode wird die biaxiale Schlagzähigkeit durch Schlag mit einem automatischen, computergestützten Schlaghammer bestimmt.

**[0071]** Die kreisrunden Prüfkörper werden durch Ausschneiden mit einem kreisrunden Handstanzer (Durchmesser 38 mm) erhalten. Sie werden über einen Zeitraum von mindestens 48 Stunden bei 23°C und 50 RF konditioniert und dann 1 Stunde in ein Temperaturbad bei der Prüftemperatur gelegt.

**[0072]** Die Kraft-Zeit-Kurve wird bei Schlag mit einem Schlaghammer (5,3 kg, halbkreisförmiger Aufschlag mit ½ Zoll Durchmesser) auf einen auf einem Ringträger aufliegenden kreisrunden Prüfkörper ermittelt. Man verwendet eine Maschine der Bauart CEAST 6758/000 Modell Nr. 2.

**[0073]** Die D/S-Übergangstemperatur ist diejenige Temperatur, bei der 50% der Proben bei Schlag mit einem aus einer vorgegebenen Höhe fallenden Fallhammer mit vorgegebenem Gewicht fragilen Bruch erfahren.

#### Herstellung der Prüfscheiben

**[0074]** Scheiben für die D/S-Bestimmung mit den Abmessungen 127 × 127 × 1,5 mm werden gemäß der internen Methode MA 17283 hergestellt; Scheiben für die Trübungsmessung mit einer Dicke von 1 mm werden durch Spritzgießen gemäß der internen Methode MA 17335 mit einer Spritzgußzeit von 1 Sekunde, einer Temperatur von 230°C und einer Formtemperatur von 40°C hergestellt; alle diese Methoden sind auf Anfrage erhältlich.

#### Methode MA 17283

**[0075]** Die Spritzgießmaschine ist vom Typ Negri Bossi (NB 90) mit einer Schließkraft von 90 Tonnen. Die Form ist eine rechteckige Scheibe (127 × 127 × 1,5 mm). Die Hauptverfahrensparameter sind nachstehend aufgeführt:

Gegendruck (bar):	20
Einspritzzeit (s):	3
Maximaler Einspritzdruck (MPa):	14
Hydraulischer Einspritzdruck (MPa):	6-3
Erster hydraulischer Haltedruck (MPa):	4±2
Erste Haltezeit (s):	3
Zweiter hydraulischer Haltedruck (MPa):	3±2
Zweite Haltezeit (s) :	7
Abkühlzeit (s):	20
Formtemperatur (°C):	60

**[0076]** Die Schmelzetemperatur liegt zwischen 220 und 280°C.

#### Methode MA 17335

**[0077]** Die Spritzgießmaschine ist vom Typ Battenfeld BA 500CD mit einer Schließkraft von 50 Tonnen. Die Einpreßform führt zur Ausformung von zwei Scheiben (jeweils 55 × 60 × 1 mm).

#### Trübung an Scheibe

**[0078]** Bestimmt gemäß der internen Methode MA 17270, die auf Anfrage erhältlich ist.

**[0079]** Die Scheiben werden 24 Stunden bei RF 50±5% und 23+1°C konditioniert.

**[0080]** Als Apparatur dient ein Farbmeßgerät D25P-9 von Hunter. Das Meß- und Auswertungsprinzip sind in der Norm ASTM-D1003 angegeben.

**[0081]** Die Apparatur wird ohne Prüfkörper kalibriert, wonach die Kalibrierung mit einem Trübungsstandard überprüft wird. Die Trübungsmessung wird an fünf Scheiben durchgeführt.

#### Trübung an Folie

**[0082]** Bestimmt an 50 µm dicken Folien aus der Testzusammensetzung, hergestellt wie nachstehend beschrieben. Die Messung wird an einem aus dem Mittenbereich der Folie ausgeschnittenen 50 × 50 mm großen Stück vorgenommen.

**[0083]** Als Instrument für die Prüfung dient ein Gardner-Photometer mit Trübungsmesser UX-10 mit G.E.-1209-Lampe und Filter C. Zur Kalibrierung des Instruments wird eine Messung ohne Probe (0% Trübung)



und eine Messung mit unterbrochenem Lichtstrahl (100% Trübung) durchgeführt.

#### Herstellung der Folien-Prüfkörper

**[0084]** Durch Extrusion jeder Testzusammensetzung in einem Collin-Einschneckenextruder (Länge/Durchmesser-Verhältnis der Schnecke: 25) bei einer Folienziehgeschwindigkeit von 7 m/min und einer Schmelztemperatur von 210–250°C wurden einige Folien mit einer Dicke von 50 µm hergestellt. Jede erhaltene Folie wird auf eine 1000 µm dicke Folie aus einem Propylenhomopolymer mit einem Isotaktizitätsindex von 97 und einem MFR-L-Wert von 2 g/10 min gelegt. Die übereinandergelegten Folien werden in einer Carver-Presse bei 200°C unter einer Last von 9000 kg, die 5 Minuten aufrechterhalten wird, miteinander verbunden.

**[0085]** Die erhaltenen Lamine werden mit einem Folienvorstreckungsgerät TM Long bei 150°C längs und quer, d.h. biaxial, um den Faktor 6 verstreckt, was eine 20 µm dicke Folie (18 µm Homopolymer + 2 µm Testzusammensetzung) ergab.

**[0086]** Aus den Folien werden 2 × 5 cm große Prüfkörper ausgeschnitten.

#### Glanz an Folie

**[0087]** Bestimmt an den gleichen Prüfkörpern wie für die Trübung.

**[0088]** Als Instrument für die Prüfung dient ein Zehntner-Photometer Modell 1020 für Einfallsmessungen. Zur Kalibrierung wird eine Messung bei einem Einfallswinkel von 60° an Schwarzglas mit einem Standardglanz von 96,2% und eine Messung bei einem Einfallswinkel von 45°C an Schwarzglas mit einem Standardglanz von 55,4 vorgenommen.

#### Eigenschaften der Flaschen

Gewicht: 35 g;  
Höhe: 240 mm;  
Bodendurchmesser: 38 mm;  
Öffnungsdurchmesser: 33 mm.

**[0089]** Derartige Flaschen werden durch Extrusionsblasformen hergestellt.

#### Bruchhöhe bei +4°C

**[0090]** Normprüfmethode für Fallschlagzähigkeit von blasgeformten thermoplastischen Behältern. ASTM D 2463-95.

**[0091]** Verfahrensweise B.

**[0092]** Zur Bestimmung der mittleren Versagenshöhe der Prüfkörper dient die sogenannte „Up-and-Down“-oder „Bruceton-Staircase“-Methode. Dabei läßt man einen Satz Prüfkörper aus verschiedenen Höhen fallen, wobei die Fallhöhe je nach dem mit dem zuletzt getesteten Prüfkörper erhaltenen Ergebnis vergrößert oder verkleinert wird; d.h. bei Versagen des vorhergehenden Prüfkörpers wird die Fallhöhe verkleinert, und bei Nichtversagen des vorhergehenden Prüfkörpers wird die Fallhöhe vergrößert.

**[0093]** Berechnung/Verfahrensweise B.

**[0094]** Mittlere Fallhöhe:

$$h = h_0 + d \left( \frac{A}{N} \right) \pm \frac{1}{2}d$$

h = mittlere Fallhöhe

d = Höhen- oder Fallinkrement

N = Zahl von Versagens- bzw. Nichtversagensfällen; es wird immer die kleinere Zahl genommen

h<sub>0</sub> = kleinste Höhe, bei der ein N eintritt, und

$A = \sum_{i=0}^{i=k} i n_i$ , worin h<sub>0</sub>, h<sub>1</sub>, h<sub>2</sub>, h<sub>3</sub> usw. für die Höhen in progressiver Größenreihenfolge im Bereich von Höhen, bei denen N eintritt, stehen, i für den tiefgestellten Index von h steht und n für die auf dem Niveau von i relevante Zahl von Versagens- bzw. Nichtversagensfällen steht. Das Minuszeichen wird in der Klammer zur Berechnung von h verwendet, wenn N sich auf Versagensfälle bezieht, und das Pluszeichen wird verwendet,

wenn N sich auf Nichtversagensfälle bezieht.

#### Höchstlast

**[0095]** Hierbei handelt es sich um die maximale Druckkraft, bevor die Wände der Flaschen kollabieren (sich einbeulen).

#### Trübung an Flaschen

**[0096]** Bestimmt gemäß ASTM-Norm 1003.

#### Fischaugenanzahl

**[0097]** Bestimmt gemäß der internen Methode MA 17108, die auf Anfrage erhältlich ist.

**[0098]** Auf einem Collin-Einschneckenlaborextruder 30×25 D wird eine 50-µm-Probegießfolie erhalten. Dann wird die Fischaugendichte der Folie für jede Klasse (Größe) durch Analyse einer repräsentativen Folienmenge durch Projektion (Projektor Neo Solex 1000 mit 1000-W-Lampe und Objektiv Neo Solex F 300 oder Äquivalent) auf eine standardmäßige weiße Plantafel, die in einem festen Abstand vom Projektor aufgestellt ist und Standardableseziele (die sogenannten „sizing lines“ oder „Gelklassen“) angibt, oder alternativ dazu mit Hilfe einer Sekundärtechnik, wie einer automatischen optischen Abtastvorrichtung (auf CCD-Kamera-Basis), die gegen die oben beschriebene primäre oder „Projektor“-Verfahrensweise zu kalibrieren und zu validieren ist, bestimmt.

#### Hexanlöslicher Anteil an Folie

**[0099]** Bestimmt gemäß FDA 177, 1520, durch Suspendieren eines 100 µm dicken Folien-Prüfkörpers der zu analysierenden Zusammensetzung in einem Überschuß von Hexan in einem Autoklaven bei 50°C über einen Zeitraum von 2 Stunden. Dann wird das Hexan abgedampft und der getrocknete Rückstand gewogen.

#### Schmelzpunkt, Kristallisationstemperatur und Schmelzenthalpie

**[0100]** Bestimmt durch DSC (Differentialkalorimetrie).

#### In Xylol lösliche und unlösliche Fraktion

**[0101]** Diese Werte wurden folgendermaßen bestimmt.

**[0102]** In einen Glaskolben mit Kühler und Magnetrührer werden 2,5 g Polymer und 250 cm<sup>3</sup> Xylol eingetragen. Die Temperatur wird innerhalb von 30 Minuten auf den Siedepunkt des Lösungsmittels erhöht. Die so erhaltene klare Lösung wird dann unter Rühren noch 30 Minuten unter Rückfluß gehalten. Dann wird der verschlossene Kolben 30 Minuten in einem Eis/Wasser-Bad und 30 Minuten in einem auf 25°C temperierten Wasserbad gehalten. Der so gebildete Feststoff wird auf Schnellfilterpapier abfiltriert. 100 cm<sup>3</sup> der filtrierten Flüssigkeit werden in einen tarierten Aluminiumbehälter gegeben, der unter Stickstoffstrom auf einer Heizplatte erhitzt wird, um das Lösungsmittel abzdampfen. Dann wird der Behälter in einem 80°C heißen Ofen unter Vakuum gehalten, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Dann wird der Gewichtsprozentanteil des Polymers, der bei Raumtemperatur in Xylol löslich ist, berechnet. Der Gewichtsprozentanteil des Polymers, der bei Raumtemperatur in Xylol unlöslich ist, wird als der Isotaktizitätsindex des Polymers erachtet. Dieser Wert stimmt weitgehend mit dem durch Extraktion mit siedendem n-Heptan bestimmten Isotaktizitätsindex überein, welcher definitionsgemäß den Isotaktizitätsindex von Polypropylen darstellt.

#### Intrinsische Viskosität (I.V.)

**[0103]** Bestimmt in Tetrahydronaphthalin bei 135°C.

**[0104]** Die Polymerisationsverfahrensbedingungen und die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Produkte sind in der Tabelle aufgeführt.

#### POLYMERISATION

**[0105]** Die Polymerisationsläufe wurden kontinuierlich in zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren mit Vor-

richtungen zur Überführung des Produkts aus einem Reaktor in den unmittelbar daneben liegenden durchgeführt. Der erste Reaktor ist ein Flüssigphasenreaktor und der zweite ein Wirbelschicht-Gasphasenreaktor.

**[0106]** Sofern nicht anders vermerkt, wurden Temperatur und Druck über den Reaktionsverlauf konstant gehalten. Als Molekulargewichtsregler wurde Wasserstoff verwendet.

**[0107]** Die Gasphase (Propylen, Ethylen und Wasserstoff) wird kontinuierlich mittels Gaschromatographie analysiert.

**[0108]** Am Ende des Laufs wurde das Pulver ausgetragen, nach bekannten Techniken stabilisiert, unter einem Stickstoffstrom im Ofen bei 60°C getrocknet und granuliert.

**[0109]** Das Produkt kann durch Zugabe von 2000 ppm DBS (Dibenzylidensorbitol) vor dem Granulieren nukleiert werden. Eine derartige Zugabe wird insbesondere bei den Trübungsmessungen zu untersuchenden Proben vorgenommen.

## TABELLE

		Bsp. 1	Bsp. 2
<b>FPR</b>			
Temperatur	°C	75	70
MFR „L“	g/10'	1,7	2,2
C2-Gehalt (Polymer)	Gew.-%	2,5	2,8
Xylolunlöslicher Anteil	Gew.-%	94,7	94,7
Split (A)	Gew.-%	81	81
<b>GPR</b>			
Temperatur	°C	80	85
Druck	MPa	1,6	1,6
C2-/(C2-+C3-)	mol	0,08	0,09
Split (B)	Gew.-%	19	19
<b>ENDPRODUKT</b>			
MFR „L“	g/10'	1,30	1,7
Biegemodul	MPa	715	740
D/S-Übergangstemperatur	°C	-7	-4
Trübung, 1-mm-Scheibe	%	10,1	9,8
Trübung, Folie	%	8,2	7,1
Glanz, Folie	%	51	60
<b>Fischaugen</b>			
>0,2 mm	Zahl/m <sup>2</sup>	-	400
≥0,1 mm	Zahl/m <sup>2</sup>	70	-
1,5/2,5 mm	Zahl/m <sup>2</sup>	1	-
0,5-0,7 mm	Zahl/m <sup>2</sup>	10	30
0,7-1,5 mm	Zahl/m <sup>2</sup>	8	3
>1,5 mm	Zahl/m <sup>2</sup>	-	0
<b>Flaschen (35 g)</b>			
Bruchhöhe bei 4°C	cm	186	161
Höchstlast	N	260	287
Trübung	%	21,8	178,8
Fischaugen gesamt (20 Flaschen)	Zahl	36	8
Fischaugen >1 mm	Zahl	0	0
Hexanlösliche Fraktion, Folie	Gew.-%	1,70	2,00

DSC-Schmelzpunkt	°C	149,7	149,7
DSC-Kristallisationstemp.	°C	113,7	114,8
DSC-Schmelzenthalpie	J/g	73,7	71,2
Xylollöslicher Anteil	Gew.-%	13,4	13,0
Xylolunlöslicher Anteil	Gew.-%	85,2	85,8
Acetonlöslicher Anteil	Gew.-%	1,4	1,2
XLA I.V.	dl/g	3,6	1,8
XUA I.V.	dl/g	2,3	2,2
I.V. gesamt	dl/g	2,4	2,1
C2-Gehalt (Polymer)	Gew.-%	5,3	4,8
(B) / C <sup>2</sup> <sub>B</sub>		1,1	1,4

**[0110]** Anmerkungen zur Tabelle.

**[0111]** FPR = Flüssigphasenreaktor; Split = Gewichtsanteil des im angegebenen Reaktor produzierten Polymers; GPR = Gasphasenreaktor; C2-/ (C2-+C3-) = Molverhältnis von zugeführtem Ethylen zu zugeführtem Ethylen plus zugeführtem Propylen; I.V. = intrinsische Viskosität; XLA I.V. = intrinsische Viskosität der xylollöslichen Fraktion; XUA I.V. = intrinsische Viskosität der xylolunlöslichen Fraktion.

### Patentansprüche

1. Propylenpolymerzusammensetzungen, enthaltend (in Gewichtsprozent):

A) 70 bis 90% eines statistischen Copolymers von Propylen mit Ethylen mit einem Ethylengehalt von 1 bis 6% und einer in Xylol bei Raumtemperatur (etwa 23°C) unlöslichen Fraktion von mindestens 93% und

B) 10 bis 30% eines Copolymers von Propylen mit Ethylen mit einem Ethylengehalt von 8 bis 18%, worin das Verhältnis (B)/C<sup>2</sup><sub>B</sub> des Gewichtsprozentsatzes von (B), bezogen auf das Gesamtgewicht von (A) und (B), zum Gewichtsprozentsatz von Ethylen in (B), bezogen auf das Gesamtgewicht von (B), der in der obigen Formel durch C<sup>2</sup><sub>B</sub> wiedergegeben wird, 2,5 oder weniger beträgt.

2. Propylenpolymerzusammensetzungen nach Anspruch 1 mit einem MFR L (bei 230°C und einem Auflagewicht von 2,16 kg) von 0,5 bis 50 g/10 min.

3. Polymerisationsverfahren zur Herstellung der Propylenpolymerzusammensetzungen nach Anspruch 1 mit mindestens zwei aufeinanderfolgenden Schritten, bei dem man die Komponenten A) und B) in separaten aufeinanderfolgenden Schritten herstellt, wobei man in jedem Schritt außer dem ersten Schritt in Gegenwart des im vorhergehenden Schritt gebildeten Polymers und des im vorhergehenden Schritt verwendeten Katalysators arbeitet.

4. Flaschen und Behälter, die zumindest teilweise aus den Propylenpolymerzusammensetzungen nach Anspruch 1 bestehen.

5. Flaschen und Behälter nach Anspruch 4, die aus Propylenpolymerzusammensetzungen mit einem MFR L von 0,5 bis 2,5 g/10 min erhalten werden.

6. Flaschen und Behälter nach Anspruch 5, die durch Extrusionsblasformen erhalten werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen