



PATENTSCHRIFT 1 43 9 15

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	143 915	(44)	17.09.80	Int. Cl. ³	
				3(51)	C 08 F 210/06 C 08 F 4/52 C 08 F 4/64
(21)	AP C 08 F / 213 060	(22)	22.05.79		
(31)	61467/78 79383/78	(32)	22.05.78 29.06.78	(33)	JP

(71) siehe (72)

(72) Shiga, Akinobu; Kakugo, Masahiro; Fukui, Yoshiharu; Yamada, Koji; Sadatoshi, Hajime; Wakamatsu, Kazuki; Yoshioka, Hiroshi, JP

(73) Sumitomo Chemical Company, Ltd., Osaka, JP

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten unter Verwendung eines Katalysatorsystems, das folgende Bestandteile enthält:

- A) einen durch Reduzieren von Titan-tetrachlorid mit einer Organoaluminiumverbindung und durch Aktivieren erhaltener fester Titantrichlorid-Katalysator,
- B) eine Organoaluminiumverbindung und
- C) gegebenenfalls einen Elektronendonator.

-1- 213060

Titel der Erfindung:

Verfahren zur Herstellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Anwendung der vorliegenden Erfindung erfolgt auf dem Gebiet der Herstellung von Copolymerisaten aus Propylen und Äthylen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Seit der Entwicklung von stereospezifischen Katalysatoren durch Ziegler und Natta können kristalline Polyolefine in grosstechnischem Masstab hergestellt werden. Kristallines Polypropylen hat aufgrund seiner grossen Steifigkeit und

1 Wärmebeständigkeit als Kunstharz für allgemeine Zwecke starke
ke Beachtung gefunden. Kristallines Polypropylen ist je-
doch aufgrund seiner Brüchigkeit bei niederen Temperaturen
für Anwendungszwecke, bei denen eine ^{bei niederen Temperaturen} hohe Schlagfestigkeit /
5 erforderlich ist, nicht geeignet. Um diesen Nachteil zu über-
winden, wurden zahlreiche Untersuchungen zur Verbesserung
der Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen vorgenommen.
Beispielsweise wurden Verfahren zur Blockcopolymerisation
von Propylen mit anderen Olefinen, insbesondere Äthylen, ent-
wickelt. In den japanischen Patentveröffentlichungen 13049/68
10 und 26113/72 und in den japanischen Offenlegungsschriften
120986/74, 135987/76 und 3684/77 sind Verfahren zur Block-
copolymerisation beschrieben, bei denen in einer ersten Stu-
fe Propylen allein in verflüssigtem Propylen in Abwesenheit
15 eines inerten Lösungsmittels polymerisiert wird und anschlie-
ssend in einer zweiten Stufe Äthylen und Propylen im ver-
flüssigten Monomer oder in Monomergas copolymerisiert oder
Äthylen allein in Monomergas polymerisiert wird.

20 Wenn herkömmliche Katalysatorsysteme, die im wesentlichen
aus festem Titantrichlorid (beispielsweise Titantrichlo-
rid, erhalten durch Reduktion von Titantrichlorid mit me-
tallischem Aluminium oder Wasserstoff bzw. Cokristallisa-
tionsprodukte von Titantrichlorid und Aluminiumtrichlorid,
25 und eine Organoaluminiumverbindung) bei der Blockcopoly-
merisation von Propylen und Äthylen verwendet werden, ver-
bleibt im Polymerprodukt ein grosser Anteil von restlichem
Katalysator, da die pro 1 g festem Titantrichlorid-Kataly-
sator gebildete Menge an Polymerisat gering ist. Wird ein
30 derartiges Polymerprodukt zu einem Formkörper gepresst, so
vergilbt dieser und verliert somit an Wert.

Polymerteilchen werden im allgemeinen in der Schmelze ver-
mischt und pelletisiert und sodann in verschiedenen Verfor-
mungsvorrichtungen unter Schmelzen verformt. Sehr häufig
35 werden derartige Polymerisate während des Schmelzens abge-
baut und unterliegen einer Verschlechterung ihrer mechani-

1 schen Eigenschaften. Ferner ist der Abbau durch UV-Licht
so ausgeprägt, dass die Verwendung von derartigen Form-
bzw. Pressteilen schwierig ist. Demzufolge ist es bei der-
artigen Verfahren erforderlich, die Polymerisate einer Nach-
5 behandlung zu unterziehen, beispielsweise durch Extraktion
der Katalysatorrückstände, wie es bei der Polymerisation in
einem inerten Lösungsmittel erforderlich ist. Hierdurch wird
das Herstellungsverfahren erschwert.

10 Da die Löslichkeit von niedermolekularen und niederkristal-
linen polymeren Nebenprodukten in inerten Lösungsmitteln,
die im allgemeinen bei derartigen Polymerisationen verwen-
det werden, höher ist als im verflüssigten Monomeren, wenn
die Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisation in Abwesenheit
15 des inerten Lösungsmittels durchgeführt wird, ist der An-
teil an niedermolekularen und niederkristallinen Polymeren
in den Polymerteilchen beträchtlich höher als es bei durch
Polymerisation im inerten Lösungsmittel erhaltenen Produkten
der Fall ist. Somit ergeben sich bei der Verwendung von her-
20 kömmlichen Katalysatoren Propylenpolymerisate mit unzurei-
chenden Eigenschaften, das heisst Steifigkeit und Wärmebe-
ständigkeit, so dass es schwierig ist, derartige Formkörper
auf Gebieten einzusetzen, wo die vorgenannten physikalischen
Eigenschaften erforderlich sind. Die niedermolekularen und
25 niederkristallinen polymeren Nebenprodukte bilden sich in
grossen Mengen auf der Oberfläche der Polymerteilchen. Auf-
grund dieser Tatsache treten eine Haftung zwischen den Teil-
chen und Schwierigkeiten auf, wie Agglomeratbildung des Poly-
merisats, Verringerung der Wärmeübertragung, aufgrund der
30 Ablagerung von Polymerisaten an den Innenwänden des Poly-
merisationsgefässes und häufig ein Verstopfen von Rohren,
Pulvertrichtern und Vorratsbehältern während des Transports
von Polymeraufschlämmung oder Polymerpulver.

35 Bei der Durchführung der Polymerisation in der Gasphase,
wie sie in den japanischen Patentveröffentlichungen 597/66
und 13962/72 sowie in der japanischen Offenlegungsschrift

1 145589/76 vorgeschlagen ist, wird ein Wirbelbettreaktor
mit Monomergas in Wirbelschicht gehalten oder ein bewegter
Wirbelbettreaktor verwendet, um die Polymerisationswärme zu
entfernen und eine Agglomeratbildung oder Schmelzen der Po-
5 polymerteilchen zu verhindern. Im Fall von Polymerteilchen
mit starker Haftung sind starke Ströme an Wirbelschichtgas
oder Rührkräfte erforderlich, um die Polymerteilchen in Wir-
belschicht zu halten. Ist die Haftung zu gross, ist die Auf-
rechterhaltung von gleichmässigen Wirbelschichtbedingungen
10 nicht möglich, was zu Schwierigkeiten bei der gleichmässigen
Wärmeableitung und zur Agglomeratbildung oder zum Schmelzen
des Polymerisats führt. Dadurch wird ein derartiges Her-
stellungsverfahren unmöglich gemacht.

15 Wenn grosse Mengen an niedermolekularen und niederkristalli-
nen Polymerisaten in den Polymerteilchen enthalten sind, wer-
den Steifigkeit und Wärmebeständigkeit von Polypropylen stark
beeinträchtigt. Deshalb ist es notwendig, Katalysatorsysteme
zu verwenden, die die Bildung von niedermolekularen und nie-
20 derkristallinen Polymerisaten verringern. Die Bildung von
gewissen Anteilen an niedermolekularen und niederkristalli-
nen Nebenprodukten und ein Anstieg in der Haftung zwischen
den Teilchen können bei der Blockcopolymerisation von Pro-
pylen und Äthylen, die im wesentlichen in Abwesenheit eines
25 inerten Lösungsmittels im verflüssigten Monomeren oder in
der Gasphase durchgeführt wird, nicht verhindert werden. Ob-
gleich bei der Polymerisation in der Gasphase eine Zirku-
lation von Monomergas eine gewisse Wirkung aufweist, ent-
steht eine breite Teilchengrössenverteilung, der gebildeten
30 Polymerteilchen und es werden relativ grosse Anteile an fei-
nen Teilchen gebildet, so dass diese Teilchen leicht fliegen
und grosse Anstrengungen und Ausgaben erforderlich sind, um
diese feinen Teilchen abzutrennen, die den Wärmeaustausch
oder den Zirkulationskompressor blockieren könnten. Des-
35 halb ist es erwünscht, dass die Teilchengrössenverteilung
der gebildeten Polymerteilchen so eng wie möglich ist. Somit
ist es für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens

zur Herstellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten
wesentlich, Katalysatorsysteme zu verwenden, die die Bildung
von derartigen niedermolekularen und niederkristallinen Poly-
merisaten verhindern und, wenn diese in gewissem Umfang ge-
bildet worden sind, eine geringere Haftung und eine engere
Teilchengrößenverteilung dieser Teilchen bewirken.

Wird jedoch die Polymerisationsreaktion ähnlich dem erfin-
dungsgemässen Verfahren in Abwesenheit eines inerten Lösungs-
mittels unter Verwendung der vorerwähnten herkömmlichen Ka-
talytatorsysteme durchgeführt, so treten die verschiedenen
vorerwähnten Schwierigkeiten auf, da die Polymerteilchen
die genannten niedermolekularen und niederkristallinen Poly-
merisate enthalten. In der japanischen Patentveröffentlichung
20501/64 und in der japanischen Offenlegungsschrift 1046/71
sind Verfahren zur Herstellung von Titantrichlorid-Zusammen-
setzungen bekannt, die nur geringe Anteile an feinen Teil-
chen enthalten und Polymerisate mit einer engen Teilchen-
größenverteilung ergeben. Diese Katalysatoren werden durch
Reduktion von Titan-tetrachlorid mit einer Organoaluminium-
verbindung und durch weitere Wärmebehandlung des Katalysators
hergestellt. Selbst wenn derartige Katalysatoren zur Her-
stellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten im er-
findungsgemässen Verfahren verwendet werden, enthalten die
gebildeten Polymerisate trotz ihrer engen Teilchengrößen-
verteilung grosse Mengen an niedermolekularen und nieder-
kristallinen polymeren Nebenprodukten, die die Haftung zwi-
schen den Polymerteilchen deutlich erhöhen. Ausserdem ist
die Polymerisationsaktivität und die Stereospezifität des
Katalysators nicht zufriedenstellend.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Her-
stellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten bereitzu-
stellen.

1 Darlegung des Wesens der Erfindung:

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen, wobei die vorerwähnten Nachteile des Standes der Technik durch die Verwendung von speziellen Katalysatorsystemen überwunden werden sollen. Die gebildeten Polymerisate sollen eine enge Teilchengrößenverteilung aufweisen. In den erhaltenen Produkten sollen keine grossen Mengen an Katalysatorrückstand verbleiben, so dass eine Verfärbung oder Abbau der Produkte nicht auftreten. Die Bildung von grossen Mengen an niedermolekularen und niederkristallinen polymeren Nebenprodukten soll verhindert werden. Schliesslich soll das verwendete Katalysatorsystem eine Haftung und Agglomeration der gebildeten Polymerteilchen verhindern.

20 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten, wobei in einer ersten Stufe die Polymerisation von Propylen allein oder mit einer untergeordneten Menge Äthylen im wesentlichen in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels initiiert und die Polymerisation im verflüssigten Monomeren oder in Monomergas fortgesetzt wird und anschliessend in einer zweiten Stufe eine statistische (willkürliche) Copolymerisation von Propylen und Äthylen im verflüssigten Monomeren oder im Monomergas oder eine Polymerisation von Äthylen allein im Monomergas durchgeführt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man für die Blockcopolymerisation ein folgende Bestandteile enthaltendes Katalysatorsystem verwendet:

35 (A) Ein durch Reduktion von Titantrichlorid mit einer Organoaluminiumverbindung und durch Aktivieren erhaltener fester Titantrichlorid-Katalysator,

(B) eine Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $R_m AlY_{3-m}$, in der R einen geradkettigen oder verzweigten

Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Y ein Halogen- oder Wasserstoffatom oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und m eine Zahl entsprechend $2 \leq m \leq 3$ bedeutet, und

(C) gegebenenfalls einen Elektronendonator,

wobei pro 1 g festen Titantrichlorid-Katalysator mindestens 8000 g Blockcopolymerisat gebildet werden.

Beispiele für feste Titantrichlorid-Katalysatoren, die als Katalysatorkomponente (A) verwendet werden können, sind:

(1) Fester Titantrichlorid-Katalysator, erhalten durch Umsetzung der nachstehend aufgeführten Produkte (I), (II) oder (III) mit einem Gemisch aus einem Halogen oder einer Halogenverbindung und einem Äther.

(I) Reduziertes Produkt, erhalten durch ^{Reduktion von} Titantrichlorid mit einer Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $R'_n AlX'_{3-n}$, wobei R' einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, einen alicyclischen Rest oder einen Arylrest mit jeweils bis zu 18 Kohlenstoffatomen, X' ein Halogen- oder ein Wasserstoffatom und n eine Zahl entsprechend $1 \leq n \leq 3$ bedeutet.

(II) Ein durch Wärmebehandlung des reduzierten Produkts (I) in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels bei Temperaturen von etwa 50 bis 120°C erhaltenes festes Produkt.

(III) Ein Reaktionsprodukt, erhalten durch weitere Umsetzung des reduzierten Produkts (I) mit einer Aluminiumverbindung der allgemeinen Formel $R''_p AlX_{3-p}$, in der R'' einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, einen alicyclischen Rest oder einen Arylrest mit jeweils bis zu 18 Kohlenstoffatomen, X ein Halogenatom und p eine Zahl entsprechend $1 \leq p < 1,5$ bedeutet.

- 1 (2) Fester Titantrichlorid-Katalysator, erhalten durch Um-
setzung der nachstehend aufgeführten Produkte (I) oder
(II) mit einem Äther und anschliessende Umsetzung des
erhaltenen Feststoffs mit Titan-tetrachlorid.
- 5 (I) Reduziertes Produkt, erhalten durch Reduktion von
Titan-tetrachlorid mit einer Organoaluminiumverbin-
dung der allgemeinen Formel $R'_n AlX'_{3-n}$.
- (II) Ein durch Wärmebehandlung des reduzierten Produkts
10 (I) in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lö-
sungsmittels bei Temperaturen von 20 bis 100°C er-
haltenes festes Produkt.
- (3) Fester Titantrichlorid-Katalysator, erhalten durch Um-
15 setzung des vorstehend definierten, festen Titantrichlo-
rid-Katalysators (II) mit einem Gemisch aus einem Halo-
gen oder einer Halogenverbindung und einem Äther.
- (4) Fester Titantrichlorid-Katalysator, erhalten durch Re-
20 duktion von Titan-tetrachlorid mit einer Organoaluminium-
verbindung der allgemeinen Formel $R'_n AlX'_{3-n}$, Umsetzen
des erhaltenen reduzierten Produkts mit einem Äther und
anschliessende Reaktion des mit dem Äther behandelten
Feststoffs mit einer Aluminiumverbindung der allgemeinen
25 Formel $R''_p AlX_{3-p}$ und gegebenenfalls weitere Umsetzung
des erhaltenen Feststoffs mit einem Äther oder einem
Gemisch aus einem Halogen oder einer Halogenverbindung
und einem Äther.
- 30 Von den vorerwähnten Katalysatoren sind die Katalysatoren
(1) und (2) bevorzugt.

Die erfindungsgemäss als Katalysatorkomponente (A) verwende-
ten festen Titantrichlorid-Katalysatoren, für die vorstehend
35 unter (1) bis (4) Beispiele angegeben sind, sind in der US-
Patentanmeldung 831 630 (Anmeldetag 9. September 1977), in
der GB-PS 1 391 067 sowie in der japanischen Offenlegungs-

1 schrift 16298/76 beschrieben.

Beispiele für Organoaluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $R'_n AlX'_{3-n}$ sind Methylaluminiumdichlorid, Äthylaluminiumdichlorid, n-Propylaluminiumdichlorid, Äthylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumchlorid, Diäthylaluminiumchlorid, Di-n-propylaluminiumchlorid, Trimethylaluminium, Triäthylaluminium, Triisobutylaluminium, Äthyldicyclohexylaluminium, Triphenylaluminium, Diäthylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Diäthylaluminiumbromid und Diäthylaluminiumjodid. Diäthylaluminiumchlorid und Äthylaluminiumsesquichlorid sind besonders bevorzugt.

Bei der Reduktion von Titan-tetrachlorid mit einer Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $R'_n AlX'_{3-n}$ gemäss den vorerwähnten Herstellungsverfahren (1) bis (4) beträgt das Molverhältnis von Organoaluminiumverbindung zu Titan-tetrachlorid im allgemeinen etwa 0,1 bis 2 und vorzugsweise etwa 0,3 bis 1,5. Die Reduktion wird im allgemeinen bei Temperaturen von etwa -70 bis 60°C und vorzugsweise von -20 bis 30°C durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels gearbeitet. Beispiele hierfür sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol und Xylol.

Die zur Herstellung der Katalysatoren (1) bis (4) verwendeten Äther weisen die allgemeine Formel R_1-O-R_2 auf, in der R_1 und R_2 jeweils geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben können. Entsprechende Beispiele sind Diäthyläther, Di-n-propyläther, Diisopropyläther, Di-n-Butyläther, Diisoamyläther, Dineopentyläther, Di-n-hexyläther, Methyl-n-butyläther, Methylisoamyläther und Äthylisobutyläther. Di-n-butyläther und Diisoamyläther ergeben besonders günstige Ergebnisse.

1 Die Umsetzung mit dem Äther wird bei Temperaturen von et-
wa 0 bis 130°C und vorzugsweise von etwa 20 bis 100°C durch-
geführt. Bei dieser Umsetzung beträgt das Molverhältnis des
Äthers zu Titantrichlorid, das im Feststoff enthalten ist,
5 etwa 0,1 bis 3 und vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5.

Beispiele für Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel
 $R''_p AlX_{3-p}$ sind Methylaluminiumdichlorid, Äthylaluminiumdi-
chlorid, n-Propylaluminiumdichlorid, n-Butylaluminiumdichlo-
10 rid, n-Hexylaluminiumdichlorid, n-Octylaluminiumdichlorid,
Phenylaluminiumdichlorid, o-Tolylaluminiumdichlorid, Cyclo-
hexylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumdibromid, Äthylalu-
miniumdibromid, Phenylaluminiumdibromid und Methylaluminium-
dijodid. Äthylaluminiumdichlorid wird besonders bevorzugt.
15 Die vorgenannten Aluminiumverbindungen können entweder allein
oder als Gemisch von 2 oder mehr Verbindungen eingesetzt
werden.

Die Umsetzung mit der Aluminiumverbindung der allgemeinen
20 Formel $R''_p AlX_{3-p}$ wird bei Temperaturen von etwa 20 bis 200°C
und vorzugsweise etwa 50 bis 120°C durchgeführt. Bei dieser
Umsetzung beträgt das Molverhältnis von Aluminiumverbindung
zu Titantrichlorid, das im Feststoff enthalten ist, vorzugs-
weise 0,1 bis 5.

25 Bei dem Halogen oder der Halogenverbindung, die im Gemisch
mit einem Äther zur Herstellung der Katalysatoren (1), (3)
und (4) verwendet werden, handelt es sich um mindestens um
eine der nachstehend aufgeführten Halogene bzw. Halogen-
30 verbindungen:

- (a) Cl_2 , Br_2 oder J_2 ,
- (b) eine Interhalogenverbindung der allgemeinen Formel XX'_a ,
in der X und X' unterschiedliche Halogenatome aus der
Gruppe Chlor, Brom oder Jod bedeutet und a den Wert 1
35 oder 3 hat,
- (c) halogenierte Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel
 R_3-X , in der R_3 einen geradkettigen oder verzweigten

- 1 Alkylrest, einen alicyclischen Rest oder einen Aryl-
rest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und
(d) halogenierte Methylderivate der allgemeinen Formel
5 $\text{CH}_q \text{X}_{4-q}$, in der X ein Halogenatom bedeutet und q den
Wert 0, 1, 2 oder 3 hat.

Beispiele für Interhalogenverbindungen der Gruppe (b) sind
Bromchlorid, Jodchlorid, Jodtrichlorid und Jodbromid.

- 10 Beispiele für halogenierte Kohlenwasserstoffe der Gruppe
(c) sind geradkettige oder verzweigte Alkylhalogenide, ali-
cyclische Halogenide, aromatische Halogenide und Aralkyl-
halogenide. Geradkettige oder verzweigte Alkylhalogenide
ergeben günstige Ergebnisse. Besonders günstige Ergebnisse
15 werden mit geradkettigen oder verzweigten primären Alkyl-
halogeniden und geradkettigen oder verzweigten sekundären
Halogeniden erzielt. n-Butyljodid wird besonders bevorzugt.

- 20 Beispiele für halogenierte Kohlenwasserstoffe der Gruppe
(d) sind Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlo-
rid, Tetrabromkohlenstoff, Bromoform, Methylenbromid und
Gemische davon. Tetrachlorkohlenstoff wird besonders bevor-
zugt.

- 25 Unter den vorstehend erwähnten Halogenen und Halogenver-
bindungen ergibt Jod die besten Ergebnisse.

- Die Umsetzung des Gemisches aus Halogen oder Halogenverbin-
dung und dem Äther wird bei Temperaturen von etwa 0 bis 150°C
30 und vorzugsweise von etwa 40 bis 100°C durchgeführt. Bei
dieser Umsetzung betragen die Molverhältnisse von Äther und
Halogen oder Halogenverbindung zu Titantrichlorid, das im
Feststoff enthalten ist, etwa 0,001 bis 5 und vorzugsweise
0,005 bis 3,0 für den Äther und etwa 0,001 bis 2,0 und vor-
35 zugsweise etwa 0,005 bis 1,0 für das Halogen oder die Halo-
genverbindung.

1 Die Umsetzung mit Titan-tetrachlorid bei der Herstellung der
Katalysatoren (2) wird bei Temperaturen von etwa 0 bis 100°C
und vorzugsweise von etwa 20 bis 80°C durchgeführt. Das Mol-
verhältnis von Titan-tetrachlorid zu Titan-trichlorid, das im
5 Feststoff enthalten ist, beträgt etwa 0,2 bis 15 und vorzugs-
weise etwa 0,5 bis 5. Vorzugsweise wird das Titan-tetrachlo-
rid direkt oder in Lösung in einem inerten Kohlenwasser-
stoff mit einer Titan-tetrachloridkonzentration von mindestens
10 Gewichtsprozent verwendet.

10

Jede der vorstehend erwähnten Reaktionen wird im allgemeinen
etwa 5 Minuten bis 5 Stunden und vorzugsweise in Gegenwart
eines inerten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels, wie Hexan,
Heptan, Octan, Benzol, Toluol oder Xylol, durchgeführt.

15

Vorzugsweise wird der bei den einzelnen Reaktionen erhalte-
ne Feststoff nach einer Isolierung der nachfolgenden Um-
setzung oder Polymerisation unterzogen, d.h. er wird abge-
trennt, gewaschen und sodann getrocknet. Als Waschflüssig-
keiten eignen sich inerte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel,
20 wie Hexan, Heptan, Octan, Benzol, Toluol und Xylol.

20

Beispiele für Organoaluminiumverbindungen, die als Kataly-
sator-komponente (B) verwendet werden und die die allge-
meine Formel $R_m AlY_{3-m}$ aufweisen, sind Dimethylaluminiumchlo-
25 rid, Diäthylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid,
Diäthylaluminiumbromid, Diäthylaluminiumjodid, Trimethyl-
aluminium, Triäthylaluminium, Diäthylaluminiumhydrid und
Diäthylaluminiumäthylat. Besonders bevorzugt wird Diäthyl-
aluminiumchlorid.

30

Bei Verwendung eines Elektronendonors als Komponente (C)
zur Verbesserung der Stereospezifität können bekannte Ver-
bindungen, wie Amine, Äther, Ester, Schwefelderivate, Halo-
gene, Benzol und Azulen, sowie organische oder anorgani-
35 sche Stickstoff- oder Phosphorverbindungen verwendet wer-
den. Beispiele hierfür sind Triäthylamin, Tri-n-butylamin,
Diäthyläther, Äthylvinyläther, Acrylsäuremethylester, Meth-

35

L

1 acrylsäuremethylester, Benzoessäureäthylester, Äthyl-p-
anisat, n-Buttersäuremethylester, γ -Butyrolacton, ϵ -Capro-
lacton, Di-n-butylsulfid, Thiophenol, Benzoylchlorid, p-
Methylbenzoessäuremethylester, Tri-n-butylphosphit, Triphenyl-
5 phosphit, Tri-n-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tri-n-
butylphosphat und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die Mengen der Katalysatorkomponenten, d.h. (A) des akti-
vierten, festen Titantrichlorid-Katalysators, (B) der organi-
10 schen Aluminiumverbindung und (C) des Mittels zur Verbesse-
rung der Stereospezifität, unterliegen keinen besonderen
Beschränkungen. Beispielsweise kann ein Molverhältnis von
(C)/(A) von etwa 0,1 bis 10 und vorzugsweise von etwa 0,5
bis 5 angewendet werden. Die Komponente (B) wird im Poly-
15 merisationsgefäß vorzugsweise in einer Konzentration von
etwa 0,05 bis 50 mMol und vorzugsweise von 0,1 bis 20 mMol
pro 1 Mol des Monomeren verwendet. Das Molverhältnis von
(B)/(A) beträgt etwa 1 bis 500 und vorzugsweise etwa 1 bis
100.

20 Die Reihenfolge der Zugabe der Katalysatorkomponenten zum
Polymerisationsreaktor unterliegt keinen Beschränkungen.
Kommen jedoch die Komponenten (A) und (C) bei hohen Konzen-
trationen in Abwesenheit der Komponente (B) in direkten Kon-
25 takt, so ergibt sich gelegentlich eine Aktivitätsverringere-
rung. Sofern eine derartige Gefahr besteht, sollte dies bei
der Reihenfolge der Zugabe in Betracht gezogen werden.

Es wurde festgestellt, dass bei der Herstellung von Propy-
30 len-Äthylen-Blockcopolymerisaten die Schwierigkeiten, die
aufgrund von Katalysatorrückständen im Polymerisat entstehen,
vermieden werden können, auch wenn man die herkömmliche Stu-
fe der Katalysatorentfernung (Extraktion) nicht durchführt,
indem man eine Polymerisatmenge von mindestens 8000 g pro
35 1 g festen Titantrichlorid-Katalysator einhält. Bei Verwen-
dung von herkömmlichen, zur Blockcopolymerisation verwendete-
ten Katalysatorsystemen ist es aufgrund der geringen Kataly-

1 satoraktivität fast unmöglich, eine Polymerisatmenge von
8000 g pro 1 g festen Titantrichlorid-Katalysator zu er-
reichen. Selbst wenn eine derartige Katalysatoraktivität
erreichbar wäre, würde nach längerer Zeit eine Verringe-
5 rung der Katalysatoraktivität auftreten, so dass derartige
Werte aus praktischen Gesichtspunkten nicht möglich sind.

Die erfindungsgemäss verwendeten Katalysatorsysteme weisen
im Vergleich zu herkömmlichen, für die Blockcopolymerisation
10 verwendeten Katalysatorsystemen eine deutlich verbesserte
Wirkung auf. Eine Katalysatoraktivität von mindestens 8000
g Polymerisat pro 1 g festen Titantrichlorid-Katalysator
kann in sehr kurzer Zeit erreicht werden.

15 Sofern es erwünscht ist, eventuell vorhandene Spuren Mengen
von restlichem, im Polymerisat verbleibenden Katalysator zu
entfernen, so kann eine recht einfache Verfahrensstufe zur
Entfernung der Katalysatorrückstände durchgeführt werden. Bei-
spielsweise wird in der japanischen Offenlegungsschrift
20 21285/78 vorgeschlagen, die vorerwähnten Spuren Mengen an Ka-
talyssatorrückstand durch Kontakt des pulverförmigen Poly-
merisats mit einem Epoxid oder einem Gasgemisch aus einem
Epoxid mit Alkohol oder Wasser zu entfernen.

25 Bei der Herstellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten
unter Verwendung des erfindungsgemässen Katalysatorsystems
ist die Haftung zwischen den Polymerisatteilchen gering, da
die Bildung von niedermolekularen und niederkristallinen
Polymerisaten verhindert wird. Schwierigkeiten, wie eine Ver-
30 ringerung der Wärmeübertragung aufgrund von Agglomerations-
erscheinungen im Polymerisat, Ablagerung von Polymerisat an
den Innenwänden des Polymerisationsgefässes während der Poly-
merisation und Verstopfen von Leitungen, Pulvertrichter oder
Vorratsbehälter während des Transports von Polymerisatauf-
35 schlämmung oder pulverförmigem Polymerisat werden vermieden.
Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisate mit sehr gut ausgewogenen
Eigenschaften in bezug auf Schlagfestigkeit und Wärmebestän-

1 digkeit werden erhalten.

Da die erfindungsgemäss erhaltenen Propylen-Äthylen-Block-
copolymerisate eine sehr enge Teilchengrössenverteilung
5 aufweisen, wenn das Verfahren in der Gasphase unter Verwen-
dung eines Wirbelschichtreaktors oder eines bewegten Wir-
belschichtreaktors durchgeführt wird, stellt der Verlust
von feinen Teilchen kein Problem dar, so dass eine stetige
Arbeitsweise möglich ist. Da Schwierigkeiten, wie eine Zu-
10 sammenballung des Polymerisats in der Polymerisationszone,
ein Anstieg der erforderlichen Rührkraft, Ablagerungen von
Polymerisat an den Innenwänden des Reaktors und dergleichen,
die auf eine Haftung des Pulvers zurückzuführen sind, ver-
mieden werden, gestalten sich das Rühren, die Wärmeabfuhr,
15 die Herstellung der Wirbelschicht und ähnliche Massnahmen
im Polymerisationsgefäss sehr einfach. Ein weiterer charakte-
ristischer Vorteil der erfindungsgemäss verwendeten Kataly-
satorsysteme besteht in ihrer im Vergleich zu herkömmlichen,
bei der Blockcopolymerisation verwendeten Katalysatorsysteme-
20 men sehr hohen Polymerisationsaktivität.

Die erfindungsgemässe Polymerisation wird in 2 Stufen in Ge-
genwart des vorerwähnten Katalysatorsystems und im wesent-
lichen in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels durch-
25 geführt. In einigen Fällen kann es wünschenswert sein, den
Katalysator in einer geringen Menge eines inerten Lösungs-
mittels zu dispergieren. Jedoch ist die Menge des Lösungs-
mittels vernachlässigbar im Vergleich zur Menge des polymeri-
sierten Monomeren. In der ersten Stufe wird die Polymerisa-
30 tion von Propylen allein oder mit einer untergeordneten
Menge an Äthylen in verflüssigtem Propylen initiiert. Die
Polymerisation wird im verflüssigten Propylen oder in der
Gasphase so fortgesetzt, dass der Äthylengehalt in dem in
der ersten Stufe gebildeten Polymerisat nicht mehr als et-
35 wa 4 Gewichtsprozent beträgt und kristallines Polypropylen
entsteht, das im endgültigen Blockcopolymerisat etwa 60 bis
95 Gewichtsprozent ausmacht. Bei der alleinigen Polymerisa-

1 tion von Propylen in der ersten Stufe erhält man nach an-
schliessender Durchführung der zweiten Polymerisationsstufe
Produkte mit gut ausgewogenen Eigenschaften in bezug auf
Schlagfestigkeit, Wärmebeständigkeit und Steifigkeit. Werden
5 Verbesserungen in bezug auf Oberflächenglanz, Schlagzähigkeit
und Anlaufen beim Schlagen in gewissem Umfang auf Kosten der
Steifigkeit gewünscht, so ist es möglich, die Copolymerisa-
tion in der ersten Stufe unter Zusatz einer geringen Menge
an Äthylen durchzuführen. In der zweiten Stufe wird eine
10 statistische (willkürliche) Copolymerisation von Propylen
und Äthylen im verflüssigten Propylen oder in der Gasphase
oder eine Polymerisation von Äthylen allein in der Gasphase
durchgeführt, so dass der Äthylengehalt im in der zweiten
Stufe gebildeten Polymerblock 10 Gewichtsprozent oder mehr
15 beträgt und ein Äthylen-Propylen-Copolymerisat-Block oder
ein Äthylen-Homopolymerisat-Block gebildet wird, der 5 bis
40 Gewichtsprozent des endgültigen Blockcopolymerisats aus-
macht.

20 Beispiele für in der Praxis geeignete Ausführungsformen für
die Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisation sind:

- 1) Vollständige Durchführung beider Polymerisationsstufen
im verflüssigten Monomeren,
- 2) Initiieren der ersten Polymerisationsstufe im verflüssig-
25 ten Monomeren, Fortsetzung der Polymerisation im ver-
flüssigten Monomeren oder in der Gasphase und anschliessend
Durchführung der zweiten Polymerisationsstufe in^{der} Gasphase
und
- 3) vollständige Durchführung beider Polymerisationsstufen in
30 der Gasphase.

Das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich auf beliebige der
vorgenannten Ausführungsformen anwenden und arbeitet in je-
dem Fall zufriedenstellend.

35

Wird die Polymerisation im verflüssigten Monomeren vorge-
nommen, wird sie bei Temperaturen von etwa 0 bis 90°C und

L

- 1 vorzugsweise von 40 bis 80°C unter einem Druck, bei dem
das Monomere in flüssiger Form vorliegt und vorzugsweise bei
einem Überdruck von etwa 15 bis 40 kg/cm² durchgeführt. ^{Wird die} /Poly-
merisation in der Gasphase vorgenommen, wird sie bei Tem-
5 peraturen unterhalb des Erweichungspunkts des Polymerisat-
produkts und vorzugsweise bei 40 bis 100°C unter einem
Druck von etwa Atmosphärendruck bis 60 kg/cm² und vor-
zugsweise von etwa 5 bis 50 kg/cm² (jeweils Überdruck) durch-
geführt.
- 10 Obgleich vorzugsweise in jeder Polymerisationsstufe übli-
che Molekulargewichtsregler, wie Wasserstoff, zugesetzt wer-
den, um die Verarbeitbarkeit des Polymerisats zu regulie-
ren, kann die Polymerisation von Äthylen oder die statisti-
sche Copolymerisation von Äthylen und Propylen auch in Ab-
15 wesenheit eines derartigen Molekulargewichtsreglers durchge-
führt werden.

Die Polymerisation kann chargenweise unter Verwendung von
einem oder mehreren Polymerisationsreaktoren oder kontinu-
20 ierlich in 2 oder mehr Polymerisationsreaktoren durchge-
führt werden. Bei der Durchführung der Polymerisation im
verflüssigten Monomeren eignen sich übliche Kesselreaktoren
oder Reaktoren vom Schleifentyp. Bei der Durchführung der
Polymerisation in der Gasphase können bewegte Reaktoren,
25 Wirbelschichtreaktoren oder bewegte Wirbelschichtreaktoren
verwendet werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Die Ergebnisse der
Beispiele sind in den Tabellen I und II zusammengestellt.
30 Die angegebenen physikalischen Eigenschaften und Kenngrößen
werden folgendermassen ermittelt:

Schmelzindex:	ASTM D 1238-57T
Vicat-Erweichungspunkt:	ASTM D 1525
Sprödigkeitstemperatur:	ASTM D 746
35 Biegefestigkeit:	ASTM D 747-58T
Izod-Schlagzähigkeit:	gemessen bei 20 und -20°C gemäss ASTM D 256.

1 Der Äthylengehalt im gesamten Polymerisat wird aus dem IR-
Spektrum berechnet. Die grundmolare Viskositätszahl $[\eta]$
wird bei 135°C in Tetralin gemessen. Die Kohäsion des Pul-
vers wird aus der Scherspannung berechnet, wenn die beim
5 einseitigen Schertest erhaltene vertikale Spannung auf 0
extrapoliert wird. Es hat sich gezeigt, dass die Handhabung
des Pulvers sehr schwierig wird, wenn die Kohäsion des Pul-
vers 2 g/cm² übersteigt. Die Polymerisatmenge in g, die pro
1 g festen Titantrichloridkatalysator gebildet wird, wird
10 als pp./cat. angegeben.

Ausführungsbeispiele:

B e i s p i e l 1

15 (1) Herstellung des Katalysators

(I) Ein 200 Liter fassender Rührautoklav wird mit 45,5
Liter Hexan und 11,8 Liter Titantrichlorid be-
schickt. Die Temperatur der Lösung liegt zwischen
-10 und -5°C. Sodann wird bei einer Rührgeschwindig-
20 keit von 130 U/min innerhalb von 3 Stunden eine Lö-
sung von 43,2 Liter Hexan und 9,4 Liter Diäthylalu-
miniumchlorid zugetropft. Dabei wird die Temperatur
im Autoklaven im Bereich von -10 bis -5°C gehalten.
Anschliessend wird die Reaktionslösung 15 Minuten
25 bei -10 bis 0°C stehengelassen. Hierauf wird die
Temperatur innerhalb 1 Stunde auf 65°C angehoben.
Nach 2-stündigem Rühren der Reaktionslösung bei
65°C wird das gebildete feste Produkt aus der flüssi-
gen Phase abgetrennt und 6 mal mit 50 Liter Hexan
30 gewaschen.

(II) Das nach dem Entfernen des Hexans erhaltene und ge-
trocknete Produkt wird in 92 Liter Hexan, das mit
19,6 Liter Diisooamyläther versetzt ist, suspendiert.
35 Die Suspension wird 1 Stunde bei 35°C gerührt. Das
feste Produkt wird von der flüssigen Phase abge-
trennt und 6 mal mit 50 Liter Hexan gewaschen. Das

mit dem Äther behandelte Produkt wird mit 60 Liter einer Lösung von 40 Volumprozent Titan-tetrachlorid in Hexan versetzt. Die Suspension wird 2 Stunden bei 70°C gerührt. Anschliessend wird die flüssige Phase entfernt und 10 mal mit 50 Liter Hexan gewaschen. Der Feststoff wird vom Hexan abgetrennt und getrocknet. Der erhaltene feste Titan-trichlorid-Katalysator wird mit (I) bezeichnet.

(2) Blockcopolymerisation von Propylen und Äthylen

Die Blockcopolymerisation wird in zwei Stufen durchgeführt.

Ein 200 Liter fassender Rührautoklav wird mit 1,9 g festem Titan-trichlorid-Katalysator (I) und 20 g Diäthylaluminiumchlorid versetzt. In der ersten Stufe werden 150 Liter verflüssigtes Propylen eingespeist. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt, bis die Polymerisatmenge 17,0 kg beträgt. Während der Polymerisation wird auf an sich übliche Weise Wasserstoff zur Regulierung des Molekulargewichts zugesetzt. Am Ende der ersten Stufe wird eine kleine Probe zur Messung der grundmolaren Viskositätszahl $[\bar{\eta}]$ des gebildeten Polymerisats entnommen. Die Polymerisationszeit in der ersten Stufe beträgt 2 1/2 Stunden.

Sodann wird in der zweiten Stufe nach Einstellung der Autoklaventemperatur auf 50°C gasförmiges Äthylen eingespeist und eine statistische Copolymerisation von Äthylen und Propylen in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt, bis die Polymerisatmenge in der zweiten Stufe 4,5 kg erreicht. Während der Polymerisation wird die Äthylenkonzentration in der Gasphase im Autoklaven auf 8,9 bis 11,3 Molprozent eingestellt, wobei die durchschnittliche Äthylenkonzentration in der Gasphase 10,2 Molprozent beträgt. Die Polymerisationszeit in der zweiten Stufe beträgt 1,9 Stunden.

1 Nach Beendigung der zweiten Stufe wird die erhaltene Poly-
merisataufschlammung von oben in einen 200 Liter fassenden
Autoklaven gegeben. In diesen Autoklaven werden von unten
100 Liter verflüssigtes Propylen zugeführt, um den lösli-
5 chen Katalysator und lösliche Nebenprodukte in der Polymeri-
sataufschlammung auszuwaschen. Das Polymerisat wird am Auto-
klavenboden entnommen. Das gewaschene Polymerisat wird zu
einem weissen, pulverförmigen Polymerisat getrocknet. Die-
ses Polymerisat wird sodann nach Zusatz von 0,1 Gewichtspro-
10 zent 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol und 0,1 Gewichtsprozent
Calciumstearat pelletisiert.

Die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des er-
haltenen Polymerisats sind in den Tabellen I und II ange-
15 geben.

B e i s p i e l 2

Die Verfahren von Beispiel 1 werden wiederholt, mit der Ab-
änderung, dass 3,9 ml Methacrylsäuremethylester als dritte
20 Komponente zusammen mit dem Polymerisationskatalysator zu-
gesetzt werden. Die durchschnittliche Äthylenkonzentration
in der Gasphase beträgt in der zweiten Stufe 9,8 Molprozent.
Die Polymerisationszeit in der ersten Stufe beträgt 3,1
Stunden und in der zweiten Stufe 2,3 Stunden.

25 Die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des er-
haltenen Polymerisats sind in den Tabellen I und II angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

30 Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ab-
änderung, dass anstelle des festen Titantrichlorid-Katalysa-
tors (I) 6,7 g $TiCl_3AA$ (Hersteller Toho Titanium Co., Quali-
tät: TAC 132) verwendet werden. Die durchschnittliche Äthy-
lenkonzentration in der Gasphase in der zweiten Stufe beträgt
35 10,0 Molprozent. Die Polymerisationszeit in der ersten Stufe
beträgt 2,1 Stunden und in der zweiten Stufe 1,6 Stunden.

1 Obgleich das Polymerisat auf die gleiche Weise wie in
Beispiel 1 behandelt wird, enthält das Polymerisat eine
grosse Menge an Katalysatorrückstand. Das Polymerisat ver-
färbt sich beim Pelletisieren gelb. Deshalb wird es zur
5 Zersetzung und Extraktion des Katalysatorrückstands mit
Alkohol/Heptan behandelt, getrocknet und nach Zusatz von
0,1 Gewichtsprozent 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol und 0,1
Gewichtsprozent Calciumstearat pelletisiert.

10 Die Übertragung der Polymerisataufschlammung in einen Zyklon
ist schwierig, was auf eine Verstopfung der Leitung zurück-
zuführen ist, wenn das Polymerisat aus dem Autoklaven ent-
nommen wird. Die Polymerisationstemperatur ist äusserst
unstabil, was auf die Schwierigkeit der Wärmeabfuhr und die
15 Ablagerung von Polymerisat an der Innenwand des Autoklaven
während der Polymerisation zurückzuführen ist.

Die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des erhal-
tenen Polymerisats sind in den Tabellen I und II zusammenge-
20 stellt.

B e i s p i e l 3

(1) Herstellung des Katalysators

25 (I) Die Atmosphäre in einem 1 Liter fassenden Atoklaven
wird durch Argon verdrängt. Sodann werden 200 ml
Hexan und 50 ml Titan-tetrachlorid zugesetzt. Die er-
haltene Lösung wird auf eine Temperatur von -5°C
gebracht. Eine Lösung von 150 ml wasserfreiem Hexan
und 58 ml Diäthylaluminiumchlorid wird so zugetropft,
30 dass die Temperatur des Reaktionssystems bei -3°C
bleibt. Nach der Zugabe wird weitere 30 Minuten ge-
rührt. Sodann wird die Temperatur auf 70°C erhöht
und eine weitere Stunde gerührt. Beim Stehenlassen
scheidet sich das Reduktionsprodukt von der Flüssig-
35 keit ab. Das Produkt wird mit 200 ml Hexan gewaschen.

1 (II) 70 g des erhaltenen Reduktionsprodukts werden mit
n-Decan, zu einer Aufschlämmung einer Konzentration
von 0,2 g/ml vermischt. Die Aufschlämmung wird 2
5 Stunden bei 140°C behandelt. Anschliessend wird der
flüssige Überstand entfernt. Der Feststoff wird
2 mal mit 200 ml Hexan gewaschen. Die erhaltene
Titantrichlorid-Masse wird als (A) bezeichnet.

10 (III) 11,0 g der Titantrichlorid-Masse (A) werden in 55
ml Toluol suspendiert. Anschliessend werden Jod
und Diisoamyläther in solchen Mengen zugesetzt, dass
sich ein Molverhältnis Titantrichlorid-Masse (A)/
J₂/Diisoamyläther von 1,0/0,1/1,0 ergibt. Anschlie-
15 ssend wird das Gemisch 1 Stunde bei 80°C umgesetzt.
Man erhält einen festen Titantrichlorid-Katalysa-
tor, der mit (II) bezeichnet wird.

Blockcopolymerisation von Propylen und Äthylen

20 Ein 200 Liter fassender Rührautoklav wird evakuiert. An-
schliessend wird Propylen unter einem Druck von 300 Torr zu-
gegeben. Sodann wird der Propylendruck auf einen Unterdruck
von 500 Torr (-500 mmHg x G) verringert. Beide Vorgänge wer-
den 3 mal wiederholt.

25 Anschliessend werden 2,6 g fester Titantrichlorid-Katalysa-
tor (II) und 51 g Diäthylaluminiumchlorid zugesetzt.

In der ersten Stufe werden 51 kg verflüssigtes Propylen
zugegeben. Die Polymerisation wird im verflüssigten Propylen
30 in Gegenwart von Wasserstoff bei 70°C durchgeführt. Beim Er-
reichen einer Polymerisatmenge von 31,7 kg wird eine klei-
ne Polymerisatprobe zur Bestimmung der grundmolaren Viskosi-
tätzahl $[\eta]$ des gebildeten Polymerisats entnommen. Das
nicht umgesetzte Monomere im Autoklaven wird bis auf einen
35 Überdruck von 2 kg/cm² entfernt.

In der zweiten Stufe werden gasförmiges Äthylen und Propy-
len zugeführt. Der Überdruck wird auf 10 kg/cm² erhöht. So-

1 dann wird die Polymerisation bei 70°C in Gegenwart von
Wasserstoff in der Gasphase fortgesetzt. Um die Polymeri-
sationswärme abzuführen wird während der Polymerisation das
aus den Monomeren bestehende Gasgemisch im Autoklaven mit
5 einer Strömungsgeschwindigkeit von 17,8 m³/Stunde entfernt,
in einem Wärmetauscher auf 50°C gekühlt und wieder über ei-
nen Umwälzkompressor in den unteren Teil des Autoklaven ge-
blasen. Erreicht die Polymerisatmenge 6,5 kg wird die Zir-
kulation des aus den Monomeren bestehenden Gasgemisches ab-
10 gebrochen. Die nicht umgesetzten Monomeren werden aus dem
Autoklaven entfernt. Die Äthylenkonzentration im Autoklaven
beträgt in der zweiten Stufe 9,8 bis 12,7 Molprozent bei
einem Durchschnittswert von 11,2 Molprozent.

15 Das erhaltene Polymerisat wird in einen 200 Liter fassenden
Rühr
/autoklaven überführt und mit 190 g Propylenoxid versetzt.
Das Gemisch wird zur Inaktivierung des im Polymerisat ent-
haltenen Katalysatorrückstands 30 Minuten bei 60°C gerührt.
Anschliessend wird das Polymerisat zu einem weissen, pulver-
20 förmigen Produkt getrocknet. Nach Zusatz von 0,1 Gewichts-
prozent 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol und 0,1 Gewichtspro-
zent Calciumstearat wird das Polymerisat pelletisiert. Die
Pellets (Tabletten) zeigen keine Verfärbung und ergeben kei-
ne speziellen Probleme. Die Struktur und die physikalischen
25 Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats sind in den Tabel-
len I und II zusammengestellt.

Während des gesamten Versuchs ergeben sich keine Schwierig-
keiten, beispielsweise durch Verstopfen von Leitungen. Eine
30 Inspektion des Innern des Autoklaven nach der Polymerisa-
tion lässt weder eine Polymerisatablagerung an der Autokla-
venwand noch eine Agglomeration des Polymerisats erkennen.

Vergleichsbeispiel 2

35 Das Verfahren von Beispiel 3 wird wiederholt, mit der Ab-
änderung, dass die Polymerisatmenge der ersten Stufe 14,0
kg und in der zweiten Stufe 2,9 kg beträgt. Die Äthylen-

1 konzentration in der zweiten Stufe beträgt 10,0 bis 12,7
Molprozent bei einer durchschnittlichen Konzentration von
11,3 Molprozent. Das erhaltene Polymerisat wird gemäss Bei-
spiel 3 mit Propylenoxid versetzt und pelletisiert. Während
5 des Versuchs ergeben sich zwar keine Verstopfungen der Lei-
tungen, jedoch sind die erhaltenen Pellets gelbgefärbt.

B e i s p i e l 4

10 In einem 5 Liter fassenden Rührautoklaven wird die Luft voll-
ständig durch Stickstoff verdrängt. Anschliessend werden
200 g Natriumchlorid-Granulat als Dispergiermittel für den
Katalysator zugesetzt. Hierauf werden 0,105 g fester Titan-
trichlorid-Katalysator (II) und 1,6 g Diäthylaluminium-
chlorid zugegeben und Wasserstoff bis zu einem Partialdruck
15 von 0,20 kg/cm² eingeleitet. Die Temperatur im Autoklaven-
inneren wird auf 70°C erhöht. Sodann wird Propylen bis zu
einem Überdruck von 30 kg/cm² eingepresst. Die Polymerisa-
tion wird in der Gasphase fortgesetzt, wobei zur Aufrecht-
erhaltung des genannten Drucks Propylen zugeführt wird. Nach
20 3 Stunden wird die Propylenzufuhr unterbrochen. Das nicht
umgesetzte gasförmige Propylen wird entfernt, bis der Über-
druck im Innern des Autoklaven 6 kg/cm² beträgt. Bei Be-
rücksichtigung der Menge des in den Autoklaven eingeleiteten
Propylens errechnet sich bis zu diesem Zeitpunkt eine Bil-
25 dung von 760 g Propylenhomopolymerisat.

Die Temperatur wird sodann wieder auf 60°C erhöht. Äthylen
wird eingepresst, bis der Innendruck im Autoklaven 10 kg/cm²
beträgt. Die statistische Copolymerisation von Äthylen und
30 Propylen wird in der Gasphase fortgesetzt, wobei zur Auf-
rechterhaltung des genannten Drucks Äthylen und Propylen
eingespeist werden. Dabei wird die Äthylenkonzentration im
Autoklaven konstant auf 35 Molprozent eingestellt. Nach 1
35 Stunde wird die Einleitung von Propylen und Äthylen unter-
brochen. Die nicht umgesetzten Monomeren werden entfernt.
Der Katalysator wird durch Zusatz von 20 ml mit Wasser ge-
sättigtem Propylenoxid inaktiviert. Sodann

1 merisat zur Entfernung des Natriumchlorid-Granulats, das zum
Dispergieren des festen Katalysators verwendet worden ist,
800 ml Wasser zugesetzt. Das Polymerisat wird abfiltriert und
bei 60°C zu einem weissen, pulverförmigen Produkt getrocknet.
5 Die Polymerisationsaktivität des festen Titantrichlorid-Kata-
lysatoren (II) beträgt 8038 g, ausgedrückt als Polymerisat-
menge pro 1 g $TiCl_3$. Der Äthylengehalt im gesamten Polymeri-
sat beträgt 21 Gewichtsprozent. Die Kohäsion des gebildeten
Polymerisatpulvers beträgt 1,58 g/cm². Nach Zusatz von 0,1
10 Gewichtsprozent 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol und 0,1 Gewichts-
prozent Calciumstearat wird das weisse, pulverförmige Poly-
merisat verpresst. Die erhaltene Folie ergibt keinerlei Pro-
bleme in bezug auf eine Verfärbung oder dergleichen.

15 Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 3 wird wiederholt, mit der Abänderung, dass anstel-
le des festen Titantrichlorid-Katalysators (II) 0,351 g
 $TiCl_3$ AA (Hersteller Toho Titanium Co., Qualität: TAC) ver-
wendet werden. Man erhält 806 g Propylen-Äthylen-Copolymeri-
20 sat. Die Polymerisationsaktivität des Titantrichlorids be-
trägt 2296 pp/cat. Der Äthylengehalt im gesamten Polymeri-
sat beträgt 19 Gewichtsprozent. Die Kohäsion des gebildeten
Polymerisatpulvers beträgt 3,35 g/cm².

25 Bei Verwendung der erfindungsgemässen Katalysatorsysteme
ergeben sich eine geringere Pulverkohäsion und eine stark
erhöhte Polymerisationsaktivität.

B e i s p i e l 5

30 Herstellung des Katalysators 1 (Herstellung von Titantri-
chlorid vom β -Typ)

In einem 1 Liter fassenden Reaktionsgefäss wird die Luft durch
Argon verdrängt. Sodann werden 200 ml wasserfreies Hexan und
50 ml Titantrichlorid zugegeben. Die Temperatur der Lösung
35 wird auf -5°C eingestellt. Anschliessend wird eine Lösung von
150 ml wasserfreiem Hexan und 58 ml Diäthylaluminiumchlorid

1 so zugetropft, dass die Temperatur des Reaktionssystems
höchstens -3°C beträgt. Nach der Zugabe wird weitere 30 Mi-
nuten gerührt. Anschliessend wird die Temperatur auf 70°C
erhöht und eine weitere Stunde gerührt. Beim Stehenlassen
5 scheidet sich das Titantrichlorid vom β -Typ von der Flüssig-
keit ab. Nach 3-maligem Waschen mit 200 ml Hexan erhält man
Titantrichlorid vom β -Typ.

Herstellung des Katalysators 2 (Herstellung eines mit einer
10 Lewis-Base behandelten Feststoffs)

31,2 g des vorstehend erhaltenen Titantrichlorids vom β -Typ
werden in 106,0 ml wasserfreiem Hexan suspendiert. Sodann
werden 1,2 Mol Diisoamyläther pro 1 Mol Titantrichlorid vom
 β -Typ zugesetzt. Hierauf wird das Gemisch 1 Stunde bei 40°C
15 gerührt. Nach der Umsetzung wird der flüssige Überstand ent-
fernt. Der so behandelte Feststoff wird 3 mal mit 100 ml He-
xan gewaschen und getrocknet.

Herstellung des Katalysators 3

20 12,5 g des Katalysators 2 werden mit einer Lösung von 37,5 g
n-Decan und 25,0 ml Äthylaluminiumdichlorid versetzt. Das
Gemisch wird 2 Stunden auf 120°C erwärmt. Die überstehende
Flüssigkeit wird nach der Umsetzung entfernt. Die Titantri-
chlorid-Masse wird 3 mal mit 40 ml Hexan gewaschen und so-
dann getrocknet. Die erhaltene Titantrichlorid-Masse ent-
25 hält 4,18 Gewichtsprozent Al. Bei der Röntgenbeugung ergibt
sich ein für Titantrichlorid vom δ -Typ typischer Peak.

Herstellung des Katalysators 4

30 9,2 g Titantrichlorid-Masse (Katalysator 3) werden in 46,0
ml Hexan suspendiert und mit Tetrachlorkohlenstoff und Diiso-
amyläther in solchen Mengen versetzt, dass sich ein Molver-
hältnis von Titantrichlorid-Masse/ CCl_4 /Diisoamyläther von
1/0,3/0,5 ergibt. Das Gemisch wird 2 Stunden bei 60°C behan-
35 delt. Die überstehende Flüssigkeit wird entfernt. Der ver-
bleibende Feststoff wird 3 mal mit 40 ml Hexan gewaschen.

1 Man erhält festen Titantrichlorid-Katalysator, der mit (III) bezeichnet wird.

Blockcopolymerisation von Propylen und Äthylen

5 Ein 200 Liter fassender Rührautoklav wird evakuiert. Anschliessend wird Propylen bei einem Manometerdruck von 300 Torr (300 mmHg x G) eingeleitet. Sodann wird der Propylen-
druck auf einen Unterdruck von 500 Torr (-500 mmHg x G) ver-
ringert. Beide Vorgänge werden 3 mal wiederholt. Sodann wer-
10 den 2,6 g fester Titantrichlorid-Katalysator (III) und 51 g Diäthylaluminiumchlorid zugesetzt.

In der ersten Stufe werden 42,5 kg verflüssigtes Propylen unter Druck zugegeben. Die Polymerisation wird im verflüssig-
15 ten Propylen in Gegenwart von Wasserstoff bei 70°C durch-
geführt. Bei Erreichen einer Polymerisatmenge von 25,2 kg wird eine kleine Probe zur Bestimmung der grundmolaren Vis-
kositätszahl $[\bar{\eta}]$ des gebildeten Polymerisats entnommen. Das nicht umgesetzte Monomere im Autoklaven wird bis zu einem
20 Überdruck von 2 kg/cm² entfernt.

In der zweiten Stufe werden gasförmiges Äthylen und Propylen eingeleitet. Der Überdruck wird auf 10 kg/cm² erhöht. Anschliessend wird die Polymerisation bei einer Temperatur
25 von 70°C in Gegenwart von Wasserstoff in der Gasphase fort-
gesetzt. Bei Erreichen einer Polymerisatmenge von 6,3 kg wird die Zufuhr des aus den Monomeren bestehenden Gasge-
mischtes unterbrochen. Die nicht umgesetzten Monomeren wer-
den aus dem Polymerisationsgefäss entfernt. Die Äthylenkon-
30 zentration im Polymerisationsgefäss beträgt in der zweiten
Stufe 25,3 bis 27,8 Molprozent bei einem Durchschnittswert von 26,9 Molprozent in der Gasphase. Das polymere Produkt
wird in einen 200 Liter fassenden Rührautoklaven überführt. Sodann werden 180 g Propylenoxid zugegeben. Das Gemisch wird
35 zur Inaktivierung des im Polymerisat enthaltenen Katalysator-
rückstands 30 Minuten bei 60°C gerührt. Anschliessend wird das Polymerisat zu einem weissen pulverförmigen Produkt ge-

1 trocknet. Sodann wird das Produkt nach Zugabe von 0,1 Ge-
wichtsprozent 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol und 0,1 Gewichts-
prozent Calciumstearat pelletisiert. Die Pellets zeigen kei-
ne Verfärbung oder andere Schwierigkeiten.

5

Während des gesamten Versuchs ergeben sich keine Schwierig-
keiten durch ein Verstopfen von Leitungen und dergleichen.
Bei einer Inspektion des Inneren des Autoklaven nach der Po-
lymerisation lassen sich weder Polymerisatablagerungen an
10 der Autoklavenwand noch Polymerisatagglomerate erkennen. Die
Struktur und die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen
Produkts sind in den Tabellen I und II zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 4

15 Die Verfahren von Beispiel 5 werden mit der Abänderung wie-
derholt, dass anstelle des festen Titantrichlorid-Katalysa-
tors (III) 8,5 g $TiCl_3AA$ (Hersteller Toho Titanium Co.,
Qualität: TAC 131) verwendet werden. Die Äthylenkonzentration
in der zweiten Stufe beträgt 25,4 bis 27,6 Molprozent bei
20 einem Durchschnittswert in der Gasphase von 26,6 Molprozent.
Das Polymerisat wird gemäss Beispiel 5 mit Propylenoxid be-
handelt. Es verbleibt aber ein grosser Katalysatorrückstand.
Die Pellets verfärben sich beim Pelletisieren gelb. Deshalb
wird das Polymerisat mit einem Gemisch aus Alkohol und Hep-
25 tan behandelt, um den Katalysator zu zersetzen und den Kata-
lysatorkückstand zu extrahieren. Das nach dem Trocknen erhal-
tene weisse, pulverförmige Produkt wird nach Zusatz von 0,1
Gewichtsprozent 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol und 0,1 Ge-
wichtsprozent Calciumstearat pelletisiert.

30

Zusätzlich zu den während der Polymerisation auftretenden
Schwierigkeiten bei der Temperaturkontrolle ergeben sich auch
Schwierigkeiten beim Transport des Polymerisats nach der
Entfernung aus dem Autoklaven, was auf die Verstopfung der
35 Leitung zurückzuführen ist. Nach dem Versuch werden bei ei-
ner Inspektion des Inneren des Polymerisationsgefässes grosse
Mengen an Polymerisatablagerungen an der Innenwand und an der

L

1 Rührvorrichtung festgestellt. Die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats sind in den Tabellen I und II zusammengestellt. Bei einem Vergleich der physikalischen Eigenschaften ergibt sich, dass
 5 die erfindungsgemäss hergestellten Copolymerisate den Produkten der Vergleichsbeispiele in bezug auf Wärmebeständigkeit und Biegefestigkeit überlegen sind.

Tabelle I

10

	Äthylen- gehalt (Gew.%)	grundmolare Viskositätszahl / η /, erste Stufe (dl/g)	grundmolare Viskositätszahl / η /, zweite Stufe (dl/g)	pp/cat. (g/g)	
15	Beispiel 1	4,2	1,77	3,18	11 300
	Beispiel 2	4,1	1,80	3,17	11 200
	Vergleichs- beispiel 1	3,8	1,76	3,03	3 200
20	Beispiel 3	4,1	1,60	1,80	12 200
	Vergleichs- beispiel 2	4,2	1,62	1,81	6 500
	Beispiel 5	9,6	1,62	1,81	6 500 ¹
25	Vergleichs- beispiel 4	9,5	1,76	2,96	3 700

30

35

L

35 30 25 20 15 10 5 1

Table II

	<u>Schmelz- index (g/10 min)</u>	<u>Vicat-Er- weichungs- temperatur (°C)</u>	<u>Sprödigkeit- Temperatur (°C)</u>	<u>Biege- festigkeit (kg/cm²)</u>	<u>Schlagzähigkeit 20°C -20°C (kg · cm/cm²)</u>	<u>Pulver- kohäsion (g/cm²)</u>	<u>Farbe der Pellets (visuell beurteilt)</u>
Beispiel 1	2,8	76	-22	10 300	17 5,3	1,05	weiss
Beispiel 2	2,4	79	-23	10 900	15 5,1	0,95	weiss
Vergleichs- beispiel 1	2,8	73	-21	9 100	18 5,9	3,76	gelb
Beispiel 3	7,5	77	-12	10 800	8,2 2,4	1,71	weiss
Vergleichs- beispiel 2	7,3	75	-13	10 600	8,4 2,5	1,80	schwach gelb
Beispiel 5	2,5	69	-37	9 500	16 5,3	1,79	weiss
Vergleichs- beispiel 4	2,4	65	-37	8 400	17 5,5	4,21	gelb

213060

Erfindungsanspruch

1
5
10
15
20

1. Verfahren zur Herstellung von Propylen-Äthylen-Blockcopolymerisaten, wobei in einer ersten Stufe die Polymerisation von Propylen allein oder mit einer untergeordneten Menge an Äthylen im wesentlichen in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels initiiert und die Polymerisation in verflüssigtem Monomeren oder in der Gasphase fortgesetzt wird und anschliessend in einer zweiten Stufe eine statistische Copolymerisation von Propylen und Äthylen im verflüssigten Monomeren oder in der Gasphase oder eine Polymerisation von Äthylen allein in der Gasphase durchgeführt wird, gekennzeichnet dadurch, dass man für die Blockcopolymerisation ein folgende Bestandteile enthaltendes Katalysatorsystem verwendet:

(A) einen durch Reduktion von Titan-tetrachlorid mit einer Organoaluminiumverbindung und durch Aktivieren erhaltenen festen Titantrichlorid-Katalysator,

(B) eine Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $R_m AlY_{3-m}$, in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Y ein Halogen- oder Wasserstoffatom oder einen Alkoxyrest und m eine Zahl entsprechend $2 \leq m \leq 3$ bedeutet, und

(C) gegebenenfalls einen Elektronendonator,

wobei der Katalysator (A) zur Bildung von mindestens 8000 g Blockcopolymerisat pro 1 g festem Katalysator verwendet wird

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass man einen festen Katalysator (A) verwendet, der erhalten worden ist durch Umsetzung von

- 1 (I) einem reduzierten Produkt, das durch Reduktion von
Titantetrachlorid mit einer Organoaluminiumverbin-
dung der allgemeinen Formel $R'_n AlX'_{3-n}$, in der R' ei-
nen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, einen
5 alicyclischen Rest oder einen Arylrest mit jeweils
bis zu 18 Kohlenstoffatomen, X' ein Halogen- oder
Wasserstoffatom und n eine Zahl entsprechend $1 \leq n$
 ≤ 3 bedeutet, erhalten worden ist,
- 10 (II) einem durch Wärmebehandlung des reduzierten Produkts
(I) in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten
Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels bei Temperaturen von
etwa 50 bis 120°C erhaltenen Feststoff oder
- 15 (III) einem Reaktionsprodukt, das durch weitere Umsetzung
des reduzierten Produkts (I) mit einer Aluminiumver-
bindung der allgemeinen Formel $R''_p AlX_{3-p}$, in der R''
einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, ei-
nen alicyclischen Rest oder einen Arylrest mit je-
20 weils bis zu 18 Kohlenstoffatomen, X ein Halogenatom
und p eine Zahl entsprechend $1 \leq p < 1,5$ bedeutet,
und mit einem Gemisch aus einem Halogen oder einer
Halogenverbindung und einem Äther erhalten worden ist.
- 25 3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass man ei-
nen Katalysator (A) verwendet, der erhalten worden ist durch
Umsetzung von:
- 30 (I) einem reduzierten Produkt, erhalten durch Reduktion
von Titantetrachlorid mit einer Organoaluminiumver-
bindung der allgemeinen Formel $R'_n AlX'_{3-n}$, in der
R' einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest,
einen alicyclischen Rest oder einen Arylrest mit je-
35 weils bis zu 18 Kohlenstoffatomen, X' ein Halogenatom
oder ein Wasserstoffatom und n eine ganze Zahl ent-
sprechend $1 \leq n \leq 3$ oder

- 1 (II) einem durch Wärmebehandlung des reduzierten Pro-
dukts (I) in Gegenwart oder Abwesenheit eines iner-
ten Lösungsmittels bei Temperaturen von 20 bis 100°C
mit einem Äther und durch anschliessende Umsetzung
5 des mit dem Äther behandelten Feststoffs mit Titan-
tetrachlorid erhaltenen Feststoff.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, dass man
den Katalysator weiter mit einem Gemisch aus einem Halo-
10 gen oder einer Halogenverbindung und einem Äther umsetzt.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass man
einen Katalysator (A) verwendet, der erhalten worden ist
durch Reduktion von Titan-tetrachlorid mit einer Organoalu-
15 miniumverbindung der allgemeinen Formel $R'_n AlX'_{3-n}$, in
der R' einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, ei-
nen alicyclischen Rest oder einen Arylrest mit jeweils 1
bis 18 Kohlenstoffatomen, X' ein Halogen- oder Wasserstoff-
atom und n eine ganze Zahl entsprechend $1 \leq n \leq 3$ bedeutet,
20 Umsetzen des reduzierten Produkts mit einem Äther und an-
schliessendes Umsetzen des mit dem Äther behandelten Pro-
dukts mit einer Aluminiumverbindung der allgemeinen Formel
 $R''_p AlX_{3-p}$, in der R'' einen geradkettigen oder verzweigten
Alkylrest, einen alicyclischen Rest oder einen Arylrest
25 mit jeweils 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, X ein Halogenatom
und p eine Zahl entsprechend $1 \leq p < 1,5$ bedeutet, und an-
schliessende Umsetzung des Produkts mit einem Äther oder
einem Gemisch aus einem Halogen oder einer Halogenverbin-
dung und einem Äther.
30
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass man
die Komponente (B) in einer Konzentration von etwa 0,05 bis
50 Mol pro 1 Mol des Monomeren verwendet.
- 35 7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, dass man
ein Molverhältnis von (B) zu (A) von etwa 1/1 bis 500/1
anwendet.

- 1 8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass man ein Molverhältnis von (C) zu (A) von etwa 0,1 bis 10 anwendet.
- 5 9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass man die erste und zweite Polymerisationsstufe im verflüssigten Monomeren durchführt.
- 10 10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass man die Polymerisation im verflüssigten Monomeren initiiert und im verflüssigten Monomeren oder in der Gasphase fortsetzt und anschliessend die zweite Stufe in der Gasphase durchführt.
- 15 11. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass man die erste und die zweite Stufe in der Gasphase durchführt.

20

25

30

35

L

L