



(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 060 196.1**

(22) Anmeldetag: **23.12.2009**

(43) Offenlegungstag: **19.08.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 4/64** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**2008-331130 25.12.2008 JP**

(74) Vertreter:

**Vossius & Partner, 81675 München**

(71) Anmelder:

**Sumitomo Chemical Company, Limited, Tokyo, JP**

(72) Erfinder:

**Fujiwara, Yasuki, Ichikawa-shi, Chiba, JP**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Propylen-Blockcopolymer**

(57) Zusammenfassung: Ein Herstellungsverfahren eines Propylenblockcopolymer, umfassend die Schritte (I) Inkontaktbringen einer festen Katalysatorkomponente, welche Titanatome, Magnesiumatome und Halogenatome enthält, mit einer Organoaluminiumverbindung und einem externen Elektronendonator, dargestellt durch die definierte Formel, wobei ein Polymerisationskatalysator gebildet wird, (II) Polymerisieren von Propylen in der Gegenwart des Polymerisationskatalysators, wodurch ein Polymerbestandteil (1) gebildet wird, der eine Grenzviskosität  $[\eta]_1$  aufweist, und (III) Copolymerisieren von Propylen mit einem von Propylen verschiedenen Olefin in Gegenwart des Polymerbestandteils (1), wodurch ein Polymerbestandteil (2) gebildet wird, welcher eine Grenzviskosität  $[\eta]_2$  aufweist, die das Dreifache oder mehr von  $[\eta]_1$  beträgt.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Propylen-Blockcopolymers.

**[0002]** Beispiele eines Verfahrens zur Herstellung eines Propylen-Blockcopolymers sind die in JP 2004-182981A oder JP 2006-22208A offenbarten. JP 2004-182981A offenbart ein Herstellungsverfahren davon unter Verwendung einer festen Katalysatorkomponente, hergestellt gemäß einem Verfahren, umfassend die Schritte (1) Reduzieren einer Titanverbindung, welche eine Ti-O Bindung enthält, mit einer Organomagnesiumverbindung in der Gegenwart einer Organosiliciumverbindung, welche eine Si-O Bindung enthält, wodurch ein Vorläufer (precursor) einer festen Katalysatorkomponente gebildet wird, der einen mittleren Teilchendurchmesser von 25 µm oder mehr aufweist, und (2) Inkontaktbringen des Vorläufers der festen Katalysatorkomponente mit einer Halogenierungsverbindung und einem Elektronendonator. JP 2006-22208A offenbart ein Herstellungsverfahren davon unter Verwendung einer Organoaluminiumverbindung, welche eine Al-CH<sub>3</sub> Bindung enthält.

**[0003]** Jedoch stellen die vorstehenden Herstellungsverfahren kein Propylenblockcopolymer, das ausgezeichnete Ausgewogenheit zwischen Schlagfestigkeit, Steifigkeit und Formverarbeitbarkeit aufweist, mit vollständig zufriedenstellender Produktivität bereit.

**[0004]** Angesichts der vorstehenden Umstände weist die vorliegende Erfindung die Aufgabe auf, ein Verfahren zur Herstellung eines Propylen-Blockcopolymers bereitzustellen, das ausgezeichnete Schlagfestigkeit, Steifigkeit und Formverarbeitbarkeit aufweist.

**[0005]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Propylen-Blockcopolymers, umfassend die Schritte:

(I) Inkontaktbringen einer festen Katalysatorkomponente, welche Titanatome, Magnesiumatome und Halogenatome enthält, mit einer Organoaluminiumverbindung und einem externen Elektronendonator, dargestellt durch die folgende Formel (i), wodurch ein Polymerisationskatalysator gebildet wird;

(II) Homopolymerisieren von Propylen oder Copolymerisieren von Propylen mit einem von Propylen verschiedenen Olefin in Gegenwart des Polymerisationskatalysators, wodurch ein Polymerbestandteil (1) gebildet wird, welcher 90 Gew.-% oder mehr Propyleneinheiten enthält und eine Grenzviskosität,  $[\eta]_1$ , von 1,0 dl/g oder weniger aufweist, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (1) 100 Gew.-% beträgt; und

(III) Copolymerisieren von Propylen mit einem von Propylen verschiedenen Olefin in Gegenwart des Polymerbestandteils (1), wodurch ein Polymerbestandteil (2) gebildet wird, welcher 10 bis 90 Gew.-% Propyleneinheiten enthält und eine Grenzviskosität,  $[\eta]_2$ , von 1 bis 10 dl/g aufweist, die das Dreifache oder mehr von  $[\eta]_1$  beträgt, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% beträgt,



wobei R<sup>1</sup> ein Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, dessen direkt an das Siliciumatom gebundenes Kohlenstoffatom ein sekundäres Kohlenstoffatom ist.

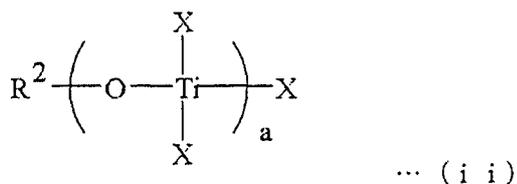
**[0006]** In der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „Blockcopolymer“, der häufig auf dem technischen Fachgebiet der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kein typisches Blockcopolymer bedeutet, wie ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer, dargestellt durch die Formel „SSS---SSSBBB---BBB“, wobei „SSS---SSS“ eine Polymerkette, bestehend aus Styroleinheiten bedeutet, und „BBB---BBB“ eine Polymerkette, bestehend aus Butadieneinheiten, bedeutet sondern ein Copolymer bedeutet, hergestellt gemäß einem Mehrschrittpolymerisationsverfahren wie das Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung. Das gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte Propylenblockcopolymer ist im Wesentlichen ein Gemisch des Polymerbestandteils (1) mit dem Polymerbestandteil (2), wobei jeder Bestandteil Propyleneinheiten enthält, wobei der Begriff „Einheit“ Polymerisationseinheiten von Monomeren, wie Propylen, bedeutet.

**[0007]** Um effizient ein Propylen-Blockcopolymer herzustellen, das hohe Steifigkeit aufweist, wird die vorstehende feste Katalysatorkomponente, welche Titanatome, Magnesiumatome und Halogenatome enthält, vorzugsweise gemäß einem Verfahren hergestellt, umfassend die Schritte:

(i) Reduzieren einer Titanverbindung, dargestellt durch die folgende Formel (ii), durch eine Organomagnesiumverbindung in Gegenwart einer Si-O-Bindung enthaltenden Siliciumverbindung, wodurch ein Vorläufer (precursor) einer festen Katalysatorkomponente gebildet wird; und

(ii) Inkontaktbringen des Vorläufers der festen Katalysatorkomponente mit einer Halogen-enthaltenden Verbindung und einem internen Elektronendonator, wodurch eine Titanatome, Magnesiumatome und Halogen-

tome enthaltende feste Katalysatorkomponente gebildet wird;



wobei  $R^2$  ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; X ein Halogenatom oder ein Kohlenwasserstoffoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und alle X gleich oder voneinander verschieden sind; und „a“ eine Zahl von 1 bis 20 ist.

**[0008]** Die in dem vorstehenden Schritt (I) verwendete feste Katalysatorkomponente kann auf dem Fachgebiet bekannt sein. Beispiele der festen Katalysatorkomponente sind die in den Patentdruckschriften, wie JP 46-34092B, JP 47-41676B, JP 55-23561B (entspricht US 4,223,117), JP 57-24361B, JP 52-39431B (entspricht US 4,107,413), JP 52-36786B (entspricht US 4,157,435), JP 1-28049B, JP 3-43283B, JP 4-80044B, JP 55-52309A, JP 58-21405A (entspricht US 4,396,534), JP 61-181807A, JP 63-142008A, JP 5-339319A (entspricht US 5,233,093), JP 54-148093A (entspricht US 4,302,565), JP 4-227604A (entspricht US 5,068,489), JP 64-6006A, JP 6-179720A, JP 7-116252B (entspricht US 4,490,475), JP 8-134124A, JP 9-31119A (entspricht US 6,521,560), JP 11-228628A, JP 11-80234A (entspricht US 2001-21687), JP 11-322833A (entspricht US 2003-195108) und JP 2004-182981A, offenbarten.

**[0009]** Die feste Katalysatorkomponente enthält vorzugsweise einen internen Elektronendonator neben Titanatomen, Magnesiumatomen und Halogenatomen. Der interne Elektronendonator sind vorzugsweise organische Säureester oder Ether, die nachstehend erwähnt sind.

**[0010]** Beispiele eines Herstellungsverfahrens der festen Katalysatorkomponente sind die auf dem Fachgebiet bekannten folgenden Verfahren (1) bis (5) und bevorzugt ist das Verfahren (5) und insbesondere bevorzugt ist das Verfahren (5), das mit dem zusätzlichen Schritt des Inkontaktbringens des Kontaktprodukts mit einem organischen Säurehalogenid modifiziert ist:

- (1) ein Verfahren, umfassend den Schritt des Inkontaktbringens einer halogenierten Magnesiumverbindung mit einer Titanverbindung;
- (2) ein Verfahren, umfassend den Schritt des Inkontaktbringens einer halogenierten Magnesiumverbindung, einer Titanverbindung und eines internen Elektronendonors miteinander;
- (3) ein Verfahren, umfassend die Schritte des Lösens einer halogenierten Magnesiumverbindung und einer Titanverbindung in einem Elektronendonorlösungsmittel, wobei eine Lösung erhalten wird, und dann Tränken eines Trägermaterials mit der Lösung;
- (4) ein Verfahren, umfassend den Schritt des Inkontaktbringens einer Dialkoxymagnesiumverbindung, einer halogenierten Titanverbindung und eines internen Elektronendonors miteinander; und
- (5) ein Verfahren, umfassend den Schritt des Inkontaktbringens einer festen Komponente, welche Magnesiumatome, Titanatome und Kohlenwasserstoffoxyreste enthält, mit einer Halogen enthaltenden Verbindung und einem internen Elektronendonator.

**[0011]** Beispiele der Titanverbindung, dargestellt durch die vorstehende Formel (ii) sind Tetramethoxytitan, Tetraethoxytitan, Tetra-n-propoxytitan, Tetraisopropoxytitan, Tetra-n-butoxytitan, Tetraisobutoxytitan, n-Butoxytitantrichlorid, Di-n-butoxytitan-dichlorid, Tri-n-butoxytitan-chlorid, Tetra-n-butyltitandimer, Tetra-n-butyltitante-tramer und eine Kombination von zwei oder mehreren davon. Unter ihnen sind Titanverbindungen mit „a“ von 1, 2 oder 4 in der vorstehenden Formel (ii) bevorzugt und insbesondere bevorzugt ist Tetra-n-butoxytitan.

**[0012]** Beispiele der vorstehenden Siliciumverbindung, welche eine Si-O Bindung enthält, sind Tetramethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Triethoxyethylsilan, Diethoxydiethylsilan, Ethoxytriethylsilan, Tetraisopropoxysilan, Diisopropoxydiisopropylsilan, Tetrapropoxysilan, Dipropoxydipropylsilan, Tetrabutoxysilan, Dibutoxydibutylsilan, Dicyclopentoxydiethylsilan, Diethoxydiphenylsilan, Cyclohexyloxytrimethylsilan, Phenoxytrimethylsilan, Tetraphenoxysilan, Triethoxyphenylsilan, Hexamethyldisiloxan, Hexaethyldisiloxan, Hexapropyldisiloxan, Octaethyltrisiloxan, Dimethylpolysiloxan, Diphenylpolysiloxan, Methylhydropolysiloxan und Phenylhydropolysiloxan.

**[0013]** Beispiele der vorstehenden Organomagnesiumverbindung sind Methylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumchlorid, Propylmagnesiumchlorid, Isopropylmagnesiumchlorid, Butylmagnesiumchlorid, sec-Butylmagnesiumchlorid, tert-Butylmagnesiumchlorid, Isoamylmagnesiumchlorid, Hexylmagnesiumchlorid, Octylmagne-

siumchlorid, 2-Ethylhexylmagnesiumchlorid, Phenylmagnesiumchlorid und Benzylmagnesiumchlorid.

**[0014]** In der vorliegenden Erfindung bedeutet die vorstehende Halogen enthaltende Verbindung eine Verbindung, die zum Halogenieren anderer Verbindungen fähig ist. Beispiele davon sind Titanettrahalogenide (zum Beispiel Titanettrachlorid, Titanettrabromid und Titanetraiodid), Alkoxytitantrihalogenide (zum Beispiel Methoxytitantrichlorid, Ethoxytitantrichlorid, Butoxytitantrichlorid, Phenoxytitantrichlorid und Ethoxytitantribromid), Dialkoxytitantrihalogenide (zum Beispiel Dimethoxytitantrichlorid, Diethoxytitantrichlorid, Dibutoxytitantrichlorid, Diphenoxytitantrichlorid und Diethoxytitantribromid), Tetrachlormethan, Trichlormethan, Dichlormethan, Monochlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Tetrachlorsilan, Trichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, n-Propyltrichlorsilan, n-Butyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, p-Tolyltrichlorsilan, Cyclohexyltrichlorsilan, Dichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, Dimethyltrichlorsilan, Diphenyltrichlorsilan, Methylethyltrichlorsilan, Monochlorsilan, Trimethyltrichlorsilan, Triphenyltrichlorsilan, Tetrachlorgerman, Trichlorgerman, Methyltrichlorgerman, Ethyltrichlorgerman, Phenyltrichlorgerman, Dichlorgerman, Dimethyltrichlorgerman, Diethyltrichlorgerman, Diphenyltrichlorgerman, Monochlorgerman, Trimethyltrichlorgerman, Triethyltrichlorgerman, Tri-n-butyltrichlorgerman, Tetrachlorzinn, Methyltrichlorzinn, n-Butyltrichlorzinn, Dimethyltrichlorzinn, Di-n-butyltrichlorzinn, Diisobutyltrichlorzinn, Diphenyltrichlorzinn, Divinyltrichlorzinn, Methyltrichlorzinn, Phenyltrichlorzinn, Dichlorblei, Methylchlorblei und Phenylchlorblei.

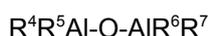
**[0015]** Beispiele des vorstehenden internen Elektronendonors sind Phthalsäure, Phthalsäurederivate, wie Monoethylphthalat, Dimethylphthalat, Methylethylphthalat, Diethylphthalat, Di-n-propylphthalat, Diisopropylphthalat, Di-n-butylphthalat, Diisobutylphthalat, Dipentylphthalat, Di-n-hexylphthalat, Di-n-heptylphthalat, Diisooctylphthalat, Di-n-octylphthalat, Di(2-ethylhexyl)phthalat, Di-n-decylphthalat, Diisodecylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Diphenylphthalat und Phthalsäuredichlorid; 1,3-Diether, wie 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Bis(cyclohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-dimethyloctyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisopropyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-cyclohexylmethyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Dicyclohexyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisopropyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Di-n-propyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-cyclopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2-n-Heptyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisopropyl-1,3-dimethoxypropan und 2,2-Dicyclohexyl-1,3-dimethoxypropan; und Dialkylether, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-propylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Di-n-amylether, Diisoamylether, Methylethylether, Methyl-n-butylether und Methylcyclohexylether.

**[0016]** Beispiele des vorstehenden organischen Säurehalogenids sind Monocarbonsäurehalogenide und Polycarbonsäurehalogenide. Bestimmtere Beispiele davon sind aliphatische Carbonsäurehalogenide, alicyclische Carbonsäurehalogenide und aromatische Carbonsäurehalogenide. Weitere bestimmtere Beispiele davon sind Acetylchlorid, Propionylchlorid, Butyrylchlorid, Valerylchlorid, Acryloylchlorid, Methacryloylchlorid, Benzoylchlorid, Toluoylchlorid, Anisoylchlorid, Succinoylchlorid, Malonoylchlorid, Maleinoylchlorid, Itaconoylchlorid und Phthaloylchlorid.

**[0017]** Die Organoaluminiumverbindung bedeutet eine Verbindung mit einer oder mehreren Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen in ihrem Molekül. Beispiele davon sind Verbindungen, dargestellt durch die folgenden jeweiligen Formeln:



und



wobei  $R^3$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, Y ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom oder ein Alkoxyrest ist; und w eine Zahl ist, die  $2 \leq w \leq 3$  erfüllt.

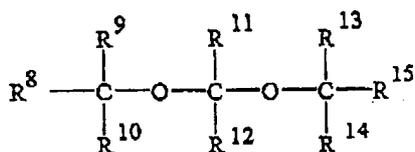
**[0018]** Beispiele der Organoaluminiumverbindung, dargestellt durch die vorstehenden Formeln, sind Trialkylaluminiumverbindungen, wie Triethylaluminium, Triisobutylaluminium und Trihexylaluminium; Dialkylaluminiumhydride, wie Diethylaluminiumhydrid und Diisobutylaluminiumhydrid; Dialkylaluminiumhalogenide, wie Diethylaluminiumchlorid; Gemische von Trialkylaluminiumverbindungen mit Dialkylaluminiumhalogeniden, wie ein Gemisch von Triethylaluminium mit Diethylaluminiumchlorid, und Alkylaluminioxane, wie Tetraethylaluminioxan und Tetrabutylaluminioxan. Unter ihnen sind Trialkylaluminiumverbindungen, Gemische von Trialkylaluminiumverbindungen mit Dialkylaluminiumhalogeniden oder Alkylaluminioxane bevorzugt; und insbesondere

bevorzugt ist Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, ein Gemisch von Triethylaluminium mit Diethylaluminiumchlorid oder Tetraethylaluminumoxan im Hinblick auf die Aktivität eines Polymerisationskatalysators und Stereoregularität des Polymerbestandteils (1).

**[0019]** Beispiele von  $R^1$  in der vorstehenden Formel (i) sind verzweigte Alkylreste, wie eine Isopropylgruppe, eine sec-Butylgruppe, eine sec-Hexylgruppe und eine sec-Isoamylgruppe; Cycloalkylreste, wie eine Cyclopentylgruppe und eine Cyclohexylgruppe; und Cycloalkenylreste, wie eine Cyclopentenylgruppe.

**[0020]** Beispiele der Verbindungen, dargestellt durch die Formel (i) sind Isopropyltriethoxysilan, sec-Butyltriethoxysilan, sec-Hexyltriethoxysilan, sec-Amyltriethoxysilan, Cyclohexyltriethoxysilan, 2-Methylcyclohexyltriethoxysilan, 2-Ethylcyclohexyltriethoxysilan, 2,6-Dimethylcyclohexyltriethoxysilan, 2,6-Diethylcyclohexyltriethoxysilan, Cyclopentyltriethoxysilan, 2-Methylcyclopentyltriethoxysilan, 2-Ethylcyclopentyltriethoxysilan, 2,5-Dimethylcyclopentyltriethoxysilan und 2,5-Diethylcyclopentyltriethoxysilan.

**[0021]** In dem Schritt (I) können Verbindungen mit einer Bindung  $-C-O-C-O-C-$  ebenfalls in Kontakt gebracht werden. Beispiele der Verbindungen sind jene, dargestellt durch die folgende Formel:



wobei  $R^8$  bis  $R^{15}$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Kohlenwasserstoffoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind und irgendwelche zwei oder mehrere von  $R^8$  bis  $R^{15}$  miteinander verbunden sein können, wobei ein Ring gebildet wird.

**[0022]** Es werden auch Verbindungen veranschaulicht, die von der vorstehenden Formel abgeleitet sind, wobei irgendwelche zwei der drei Kohlenstoffatome, die in der Bindung  $-C-O-C-O-C-$  enthalten sind, miteinander verbunden sind, wobei ein Ring gebildet wird, und jedes dieser zwei Kohlenstoffatome keines von  $R^8$  bis  $R^{15}$  aufweist. Beispiele dieser Verbindungen sind Verbindungen, wobei das Kohlenstoffatom, das  $R^8$  aufweist, mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist, das  $R^{15}$  aufweist, wobei ein fünfgliedriger Ring gebildet wird, und diese zwei Kohlenstoffatome nicht  $R^8$  bzw.  $R^{15}$  aufweisen.

**[0023]** Beispiele von  $R^8$  bis  $R^{15}$  sind eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine tert-Butylgruppe, eine n-Pentylgruppe, eine Isopentylgruppe, eine Neopentylgruppe, eine Cyclopentylgruppe, eine n-Hexylgruppe, eine Isohexylgruppe, eine Cyclohexylgruppe, eine n-Heptylgruppe, eine n-Octylgruppe, eine 2-Ethylhexylgruppe, eine n-Decylgruppe, eine Isodecylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine n-Propoxygruppe, eine Isopropoxygruppe, eine n-Butoxygruppe, eine Isobutoxygruppe, eine tert-Butoxygruppe, eine n-Pentoxygruppe, eine Isopentoxygruppe, eine Neopentoxygruppe, eine n-Hexoxygruppe und eine Isohexoxygruppe.

**[0024]** Beispiele der Verbindungen, dargestellt durch die vorstehende Formel, sind Dimethylacetal, Diethylacetal, Propylenaldehyddimethylacetal, n-Octylaldehyddimethylacetal, Benzaldehyddimethylacetal, 2,2-Dimethoxypropan, 3,3-Dimethoxyhexan und 2,6-Dimethyl-4,4-dimethoxyheptan.

**[0025]** Beispiele der Verbindungen, dargestellt durch die vorstehende Formel, in der irgendwelche zwei oder mehrere von  $R^8$  bis  $R^{15}$  miteinander verbunden sind, wobei ein Ring gebildet wird, oder Beispiele der von der vorstehenden Formel abgeleiteten Verbindungen, wobei irgendwelche zwei der drei Kohlenstoffatome, die in der Bindung  $-C-O-C-O-C-$  enthalten sind, miteinander verbunden sind, wobei ein Ring gebildet wird, und jedes dieser zwei Kohlenstoffatome keines von  $R^8$  bis  $R^{15}$  aufweist, sind 1,1-Dimethoxycyclopentan, 1,1-Dimethoxycyclohexan, 1,1-Diethoxycyclopentan, 1,1-Diethoxycyclohexan, 2-Methoxytrimethylenoxid, 2-Ethoxytrimethylenoxid, 2,4-Dimethoxytrimethylenoxid, 2,4-Diethoxytrimethylenoxid, 2-Methoxytetrahydrofuran, 2-Ethoxytetrahydrofuran, 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran, 2,5-Diethoxytetrahydrofuran, 2-Methoxytetrahydropyran, 2-Ethoxytetrahydropyran, 2,6-Dimethoxytetrahydropyran, 2,6-Diethoxytetrahydropyran, 1,3-Dioxolan, 2-Methyl-1,3-dioxolan, 4-Methyl-1,3-dioxolan, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan, 2,4-Dimethyl-1,3-dioxolan, 2-Methoxy-1,3-dioxolan, 4-Methoxy-1,3-dioxolan, 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxolan, 1,3-Dioxan, 2-Methyl-1,3-dioxan, 4-Methyl-1,3-dioxan, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan, 2,4-Dimethyl-1,3-dioxan, 2-Methoxy-1,3-dioxan, 4-Methoxy-1,3-dioxan, 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxan, 2,4-Dimethoxy-1,3-dioxan, 1,3-Dioxepan, 2-Methyl-1,3-dioxepan, 4-Methyl-1,3-dioxepan, 5-Methyl-1,3-dioxepan, 2,4-Dimethyl-1,3-dioxepan, 2,5-Dimethyl-1,3-dioxepan, 2-Methoxy-1,3-dioxepan, 4-Methoxy-1,3-dioxepan, 5-Methoxy-1,3-dioxepan und s-Trioxan.

**[0026]** Unter ihnen sind Verbindungen, die durch die vorstehende Formel dargestellt werden, wobei  $R^8$  mit  $R^{15}$  verbunden ist, wobei ein Ring gebildet wird, oder sind Verbindungen bevorzugt, abgeleitet von der Formel, wobei das Kohlenstoffatom, das  $R^8$  aufweist, mit dem Kohlenstoffatom, das  $R^{15}$  aufweist, verbunden ist, wobei ein fünfgliedriger Ring gebildet wird. Insbesondere bevorzugt ist 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxepan oder s-Trioxan.

**[0027]** Beispiele eines Verfahrens zum Inkontaktbringen der festen Katalysatorkomponente mit der Organoaluminiumverbindung und dem externen Elektronendonator in dem Schritt (I) sind die folgenden Verfahren (1) bis (4):

- (1) ein Verfahren, umfassend die Schritte des Mischens aller miteinander, wodurch ein Polymerisationskatalysator gebildet wird, und dann Einbringen des Polymerisationskatalysators in einen Polymerisationsreaktor;
- (2) ein Verfahren, umfassend den Schritt des Einbringens aller getrennt in einen Polymerisationsreaktor, wobei sie in dem Polymerisationsreaktor in Kontakt gebracht werden, wodurch ein Polymerisationskatalysator gebildet wird;
- (3) ein Verfahren, umfassend die Schritte des Mischen eines Teils von ihnen miteinander, wobei ein Gemisch gebildet wird, dann Mischen des Gemisches mit den verbleibenden Teilen davon, wodurch ein Polymerisationskatalysator gebildet wird, und dann Einbringen des Polymerisationskatalysators in einen Polymerisationsreaktor; und
- (4) ein Verfahren, umfassend die Schritte des Mischens eines Teils von ihnen miteinander, wobei ein Gemisch gebildet wird, und dann Einbringen des Gemisches und der verbleibenden Teile davon in einen Polymerisationsreaktor, wobei sie in dem Polymerisationsreaktor miteinander in Kontakt gebracht werden, wodurch ein Polymerisationskatalysator gebildet wird.

**[0028]** Die feste Katalysatorkomponente, die Organoaluminiumverbindung, der externe Elektronendonator und die gegebenenfalls verwendeten Bestandteile in dem Schritt (I) können jeweils mit einem Lösungsmittel, wie Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Hexan, Heptan und Octan, kombiniert werden.

**[0029]** Das vorstehende Einbringen in einen Polymerisationsreaktor wird im Allgemeinen in einer Atmosphäre eines inerten Gases, wie Stickstoff und Argon, und in einem wasserfreien Zustand durchgeführt.

**[0030]** Um Propylenblockcopolymere herzustellen, die gute Pulvereigenschaften aufweisen, ist die in dem Schritt (I) verwendete feste Katalysatorkomponente vorzugsweise eine vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente, die wie nachstehend hergestellt wird. Die vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente kann durch Polymerisieren einer kleinen Menge eines Olefins in der Gegenwart der vorstehend genannten festen Katalysatorkomponente und Organoaluminiumverbindung hergestellt werden, wobei (i) das Olefin in seiner Art das gleiche wie oder verschieden zu Olefinen ist, die in dem Schritt (II) oder (III) verwendet werden, und (ii) ein Kettenübertragungsmittel, wie Wasserstoff oder der vorstehend genannte externe Elektronendonator verwendet werden kann. Die vorstehende Polymerisation zur Herstellung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente wird im Allgemeinen als eine „Vorpolymerisation“ im Gegensatz zu der „Hauptpolymerisation“ in den Schritten (II) und (III) bezeichnet. Die vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente ist mit anderen Worten eine modifizierte feste Katalysatorkomponente, deren Oberfläche durch das erhaltene Olefinpolymer bedeckt ist. Eine solche Vorpolymerisation ist in den U.S.-Patenten Nr. 6,187,883 und 6,903,041 offenbart.

**[0031]** Daher umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Propylenblockcopolymer unter Verwendung einer vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente die folgenden Schritte (1) und (2) vor dem Schritt (I):

- (1) Inkontaktbringen einer festen Katalysatorkomponente, welche Titanatome, Magnesiumatome und Halogenatome enthält, mit einer Organoaluminiumverbindung, wodurch ein Kontaktprodukt gebildet wird; und
- (2) Polymerisieren eines Olefins in der Gegenwart des Kontaktprodukts, wodurch eine vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente gebildet wird.

**[0032]** Die so gebildete vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente wird in dem Schritt (I) als die feste Katalysatorkomponente verwendet, welche Titanatome, Magnesiumatome und Halogenatome enthält.

**[0033]** Die Vorpolymerisation ist vorzugsweise eine Aufschlammungspolymerisation in einem inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Benzol und Toluol.

**[0034]** Die Organoaluminiumverbindung in der Vorpolymerisation wird in einer Menge von im Allgemeinen 0,5 bis 700 mol, vorzugsweise 0,8 bis 500 mol und insbesondere bevorzugt 1 bis 200 mol, pro einem Mol der Ti-

tanatome verwendet, die in der in der Vorpolymerisation verwendeten festen Katalysatorkomponente enthalten sind.

**[0035]** Die Menge des in der Vorpolymerisation vorpolymerisierten Olefins beträgt im Allgemeinen 0,01 bis 1000 g, vorzugsweise 0,05 bis 500 g und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 200 g, pro einem Gramm der in der Vorpolymerisation verwendeten festen Katalysatorkomponente.

**[0036]** Die Vorpolymerisation ist vorzugsweise eine Aufschlammungspolymerisation und die Aufschlammungskonzentration der festen Katalysatorkomponente beträgt vorzugsweise 1 bis 500 g-feste Katalysatorkomponente/l-Lösungsmittel und insbesondere bevorzugt 3 bis 300 g-feste Katalysatorkomponente/l-Lösungsmittel.

**[0037]** Die Vorpolymerisation wird bei vorzugsweise  $-20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  und insbesondere bevorzugt  $0$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  und unter einem Partialdruck eines Olefins in einer Gasphase von vorzugsweise  $0,01$  bis  $2$  MPa und insbesondere bevorzugt  $0,1$  bis  $1$  MPa durchgeführt, jedoch mit der Maßgabe, dass ein Olefin in einem flüssigen Zustand unter einer Vorpolymerisationstemperatur und einem Vorpolymerisationsdruck nicht darauf beschränkt ist. Eine Vorpolymerisationsdauer ist nicht besonders beschränkt und beträgt vorzugsweise 2 Minuten bis 15 Stunden.

**[0038]** Beispiele eines Verfahrens zum Einbringen der festen Katalysatorkomponente, der Organoaluminiumverbindung und eines Olefins in einen Vorpolymerisationsreaktor sind die folgenden Verfahren (1) und (2):

- (1) ein Verfahren, umfassend die Schritte des Einbringens der festen Katalysatorkomponente und der Organoaluminiumverbindung und dann Einbringen eines Olefins; und
- (2) ein Verfahren, umfassend die Schritte des Einbringens der festen Katalysatorkomponente und eines Olefins und dann Einbringen der Organoaluminiumverbindung.

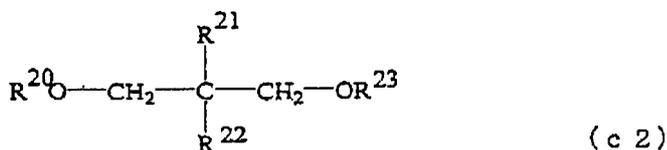
**[0039]** Beispiele eines Verfahrens zum Einbringen eines Olefins in einen Vorpolymerisationsreaktor sind die folgenden Verfahren (1) und (2):

- (1) ein Verfahren des nacheinander Einbringens eines Olefins in den Vorpolymerisationsreaktor, um so einen Innendruck des Vorpolymerisationsreaktors auf ein festgelegtes Niveau zu halten; und
- (2) ein Verfahren des Einbringens einer festgelegten Gesamtmenge eines Olefins gleichzeitig in den Vorpolymerisationsreaktor.

**[0040]** Die Vorpolymerisation verwendet vorzugsweise einen externen Elektronendonator. Bevorzugte Beispiele des externen Elektronendonors sind jene, dargestellt durch die folgende Formel (IV) oder (C2), und weiter bevorzugte Beispiele sind jene, dargestellt durch die vorstehende Formel (i) oder die folgende Formel (V):



wobei  $\text{R}^3$  ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Wasserstoffatom oder ein ein Heteroatom enthaltender Rest ist, und wenn mehrere Reste  $\text{R}^3$  vorhanden sind, sie gleich oder voneinander verschieden sind;  $\text{R}^4$  ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und wenn mehrere Reste  $\text{R}^4$  vorhanden sind, sie gleich oder voneinander verschieden sind; und  $n$  eine Zahl von 1 bis 3 ist;



wobei  $\text{R}^{20}$  bis  $\text{R}^{23}$  unabhängig voneinander ein linearer, verzweigter oder alicyclischer Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind und  $\text{R}^{21}$  und  $\text{R}^{22}$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom sein können; und



wobei  $\text{R}^{37}$  und  $\text{R}^{38}$  ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Wasserstoffatom oder ein ein Heteroatom enthaltender Rest sind, und  $\text{R}^{37}$  und  $\text{R}^{38}$  gleich oder voneinander verschieden sind.

**[0041]** Beispiele des externen Elektronendonors, dargestellt durch die Formel (V) sind Diisopropyldimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Di-tert-butylidimethoxysilan, tert-Butylmethyldimethoxysilan, tert-Butylethyldi-

methoxysilan, tert-Butyl-n-propyldimethoxysilan, tert-Butyl-n-butyldimethoxysilan, tert-Amylmethyldimethoxysilan, tert-Amylethyldimethoxysilan, tert-Amyl-n-propyldimethoxysilan, tert-Amyl-n-butyldimethoxysilan, Isobutyldimethoxysilan, tert-Butyldimethoxysilan, Dicyclobutyldimethoxysilan, Cyclobutyldimethoxysilan, Cyclobutylisobutyldimethoxysilan, Cyclobutyl-tert-butyldimethoxysilan, Dicyclopentyl-dimethoxysilan, Cyclopentylisobutyldimethoxysilan, Cyclopentyl-tert-butyldimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylethyldimethoxysilan, Cyclohexylisobutyldimethoxysilan, Cyclohexyl-tert-butyldimethoxysilan, Cyclohexylcyclopentyl-dimethoxysilan, Cyclohexylphenyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylisobutyldimethoxysilan, Phenyl-tert-butyldimethoxysilan, Phenylcyclopentyl-dimethoxysilan, 2-Norbornanmethyldimethoxysilan, Bis(perhydrochinolin)dimethoxysilan, Bis(perhydroisochinolin)dimethoxysilan, (Perhydrochinolino)(perhydroisochinolino)dimethoxysilan, (Perhydrochinolino)methyldimethoxysilan, (Perhydroisochinolino)methyldimethoxysilan, (Perhydrochinolino)ethyldimethoxysilan, (Perhydroisochinolino)ethyldimethoxysilan, (Perhydrochinolino)(n-propyl)dimethoxysilan, (Perhydroisochinolino)(n-propyl)dimethoxysilan, (Perhydrochinolino)(tert-butyl)dimethoxysilan und (Perhydroisochinolino)(tert-butyl)dimethoxysilan. Unter ihnen ist Di-tert-butyldimethoxysilan, tert-Butylmethyldimethoxysilan, tert-Butylethyldimethoxysilan, tert-Butyl-n-propyldimethoxysilan, tert-Butyl-n-butyldimethoxysilan, tert-Amylmethyldimethoxysilan, tert-Amylethyldimethoxysilan, tert-Amyl-n-propyldimethoxysilan, tert-Amyl-n-butyldimethoxysilan, Isobutyldimethoxysilan, tert-Butyldimethoxysilan, Dicyclobutyldimethoxysilan, Cyclobutyldimethoxysilan, Cyclobutylisobutyldimethoxysilan, Cyclobutyl-tert-butyldimethoxysilan, Dicyclopentyl-dimethoxysilan, Cyclopentylisobutyldimethoxysilan, Cyclopentyl-tert-butyldimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylethyldimethoxysilan, Cyclohexylisobutyldimethoxysilan, Cyclohexyl-tert-butyldimethoxysilan oder Cyclohexylcyclopentyl-dimethoxysilan im Hinblick auf die Polymerisationsaktivität eines Polymerisationskatalysators und Stereoregularität eines erhaltenen Polymers bevorzugt.

**[0042]** Der externe Elektronendonator wird gegebenenfalls in der Vorpolymerisation in einer Menge von im Allgemeinen 0,01 bis 400 mol, vorzugsweise 0,02 bis 200 mol und insbesondere bevorzugt 0,03 bis 100 mol, pro einem Mol der Titanatome, verwendet, welche in der in der Vorpolymerisation verwendeten festen Katalysatorkomponente enthalten sind, und wird in einer Menge von im Allgemeinen 0,003 bis 5 mol, vorzugsweise 0,005 bis 3 mol und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 2 mol, pro einem Mol der in der Vorpolymerisation verwendeten Organoaluminiumverbindung, verwendet.

**[0043]** Beispiele eines Verfahrens zum Einbringen des externen Elektronendonors in einen Vorpolymerisationsreaktor sind die folgenden Verfahren (1) und (2):

- (1) ein Verfahren des Einbringens des externen Elektronendonors allein in einen Vorpolymerisationsreaktor; und
- (2) ein Verfahren des Einbringens eines Kontaktprodukts des externen Elektronendonors mit der Organoaluminiumverbindung in einen Vorpolymerisationsreaktor.

**[0044]** Um Propylenblockcopolymer herzustellen, die ausgezeichnete Steifigkeit aufweisen, enthält der in dem Schritt (II) gebildete Polymerbestandteil (1) Propyleneinheiten in einer Menge von 90 Gew.-% oder mehr und vorzugsweise 95 Gew.-% oder mehr, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (1) 100 Gew.-% beträgt. Der Polymerbestandteil (1) ist insbesondere bevorzugt ein Homopolymer von Propylen. Beispiele des in den Schritten (II) und (III) verwendeten von Propylen verschiedenen Olefins sind Ethylen und  $\alpha$ -Olefine mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen und 4-Methyl-1-penten. Um Propylenblockcopolymer herzustellen, die ausgezeichnete Steifigkeit aufweisen, weist der Polymerbestandteil (1) einen Schmelzpunkt von vorzugsweise 160°C oder höher, gemessen gemäß Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. Um Propylenblockcopolymer herzustellen, die ausgezeichnete Formverarbeitbarkeit und insbesondere Spritzformverarbeitbarkeit, aufweisen, weist der Polymerbestandteil (1) eine Grenzviskosität,  $[\eta]$ 1, von 1,0 dl/g oder weniger und vorzugsweise 0,7 bis 0,9 dl/g, gemessen bei 135°C in Tetrahydro-naphthalin, auf.

**[0045]** Um Propylenblockcopolymer herzustellen, die ausgezeichnete Formverarbeitbarkeit und insbesondere Spritzformverarbeitbarkeit aufweisen, enthält der in dem Schritt (III) gebildete Polymerbestandteil (2) Propyleneinheiten in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% und vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% beträgt. Um Propylenblockcopolymer herzustellen, die ausgezeichnete Formverarbeitbarkeit und insbesondere Spritzformverarbeitbarkeit aufweisen, ist der Polymerbestandteil (2) in dem Propylenblockcopolymer in einer Menge von vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und weiter bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% enthalten, wobei die Gesamtheit des Propylenblockcopolymer 100 Gew.-% beträgt. Um Propylenblockcopolymer herzustellen, die ausgezeichnete Schlagfestigkeit aufweisen, weist der

Polymerbestandteil (2) eine Grenzviskosität,  $[\eta]_2$ , von 1 bis 10 dl/g, vorzugsweise 2 bis 9 dl/g und stärker bevorzugt 3 bis 8 dl/g, gemessen bei 135°C in Tetrahydronaphthalin, auf. In der vorliegenden Erfindung ist die Grenzviskosität,  $[\eta]_2$ , dreimal oder mehr, und vorzugsweise 4 mal oder mehr die Grenzviskosität,  $[\eta]_1$ , im Hinblick auf die Formverarbeitbarkeit, Steifigkeit und Schlagfestigkeit der erhaltenen Propylenblockcopolymeren.

**[0046]** Die Organoaluminiumverbindung wird in dem Schritt (I) in einer Menge von üblicherweise 1 bis 1000 mol und vorzugsweise 5 bis 600 mol, pro einem Mol der Titanatome verwendet, die in der in dem Schritt (I) verwendeten festen Katalysatorkomponente enthalten sind.

**[0047]** Sowohl der externe Elektronendonator als auch die Verbindung mit einer Bindung -C-O-C-O-C- wird in dem Schritt (I) in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 2000 mol, vorzugsweise 0,3 bis 1000 mol und insbesondere bevorzugt 0,5 bis 800 mol, pro einem Mol der Titanatome verwendet, die in der in dem Schritt (I) verwendeten festen Katalysatorkomponente enthalten sind. Ebenfalls werden sowohl der externe Elektronendonator als auch die Verbindung mit einer Bindung -C-O-C-O-C- in den Schritten (I) und (III) in einer Menge von üblicherweise 0,001 bis 5 mol, vorzugsweise 0,005 bis 3 mol und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 1 mol, pro einem Mol der in dem Schritt (I) verwendeten Organoaluminiumverbindung, verwendet.

**[0048]** Die Schritte (II) und (III) werden bei einer Polymerisationstemperatur von üblicherweise -30 bis 300°C, vorzugsweise 20 bis 180°C und stärker bevorzugt 50 bis 95°C, unter einem nicht beschränkten Polymerisationsdruck, jedoch vom industriellen und wirtschaftlichen Standpunkt, unter üblicherweise einem Atmosphärendruck bis 10 MPa und vorzugsweise 0,2 bis 5 MPa durchgeführt; und werden in einem chargenweisen oder kontinuierlichen Polymerisationstyp durchgeführt. Beispiele des Polymerisationsverfahrens in den Schritten (II) und (III) sind (1) ein Aufschlammungspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines inerten Kohlenwasserstofflösungsmittels, wie Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Hexan, Heptan und Octan, (2) ein Lösungspolymerisationsverfahren unter Verwendung dieser inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel, (3) ein Massepolymerisationsverfahren unter Verwendung eines Mediums eines Olefins, das bei einer Polymerisationstemperatur flüssig ist, und (4) ein Gasphasenpolymerisationsverfahren. Der Schritt (III) wird vorzugsweise gemäß einem Gasphasenpolymerisationsverfahren durchgeführt, um das Propylenblockcopolymer mit guter Pulvereigenschaft herzustellen.

**[0049]** Der Schritt (II) oder (III) kann ein Kettenübertragungsmittel, wie Wasserstoff, verwenden, um das Molekulargewicht des Polymerbestandteils (1) oder (2) einzustellen.

**[0050]** In der vorliegenden Erfindung können, um eine stabile Polymerisationsreaktion zu haben und um einen Formkörper von Propylenblockcopolymeren zu erhalten, die ausgezeichnetes Aussehen und ausgezeichnete Schlagfestigkeit aufweisen, Alkoxysilanverbindungen, dargestellt durch die folgende Formel, zu dem Polymerisationssystem vor oder während des Schritts (III) gegeben werden:



wobei  $R^{16}$  ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist;  $R^{17}$  ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; und b eine Zahl ist, die  $0 \leq b \leq 4$  erfüllt.

**[0051]** Beispiele der Alkoxysilanverbindungen sind Alkyltrialkoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan und Ethyltributoxysilan; und Tetraalkoxysilane, wie Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetraisopropoxysilan und Tetra-n-butoxysilan.

**[0052]** Diese Alkoxysilanverbindungen können in Kombination mit inerten Kohlenwasserstofflösungsmitteln, wie Butan, Hexan und Heptan, verwendet werden.

**[0053]** Die vorstehende Alkoxysilanverbindung wird in einer Menge von üblicherweise 1 bis 500 mol und vorzugsweise 10 bis 200 mol, pro einem Mol der Titanatome verwendet, die in der in dem Schritt (I) verwendeten festen Katalysatorkomponente enthalten sind, um eine stabile Polymerisationsreaktion zu erhalten oder um einen Formkörper aus Propylenblockcopolymeren zu erhalten, der ausgezeichnetes Aussehen und ausgezeichnete Schlagfestigkeit aufweist.

#### Beispiel

**[0054]** Die vorliegende Erfindung wird im Einzelnen in Bezug auf die folgenden Beispiele erklärt, die die vorliegende Erfindung nicht einschränken.

## Beispiel 1

## Schritt (I)

**[0055]** Ein 300 l Edelstahlautoklav, ausgestattet mit einem Rührer, wurde unter vermindertem Druck getrocknet und wurde dann mit Argongas gespült. Der Autoklav wurde abgekühlt und dann evakuiert. In eine Glasbeschickungsvorrichtung, die Heptan enthält, wurden 4,4 mmol Triethylaluminium (Organoaluminiumverbindung), 0,44 mmol Cyclopentyltriethoxysilan (externer Elektronendonator) und 9,7 mg einer festen Katalysatorkomponente, hergestellt gemäß JP 2004-182981A, Beispiel 1(2), eingebracht, wobei sie miteinander in der Glasbeschickungsvorrichtung in Kontakt gebracht wurden, wobei ein Gemisch gebildet wurde, das einen Polymerisationskatalystor enthält.

## Schritt (II)

**[0056]** Das Gemisch wurde insgesamt in den Autoklaven eingebracht. Dann wurden 780 g verflüssigtes Propylen ( $\alpha$ -Olefin) und 1 MPa Wasserstoff in den Autoklaven in dieser Reihenfolge eingebracht. Der Autoklav wurde bis auf 80°C erwärmt, und die Polymerisation wurde 10 Minuten durchgeführt, wobei ein Polymerbestandteil (1) gebildet wurde. Nicht umgesetztes Propylenmonomer wurde aus dem Autoklaven ausgespült und dann wurde der Autoklav mit Argongas gespült. Von dem Polymerbestandteil (1) wurde eine Probe genommen, von der festgestellt wurde, dass sie eine Grenzviskosität ( $[\eta]_1$ ) von 0,74 dl/g; 0,9 Gew.-% in Xylol bei 20°C lösliche Teile (CXS); und einen Anteil an isotaktischer Pentade [mmmm] von 0,9794% aufwies.

## Schritt (III)

**[0057]** Der Autoklav wurde entspannt. Ein mit dem Autoklaven verbundener Zylinder mit 24 l Innenvolumen wurde evakuiert. Der Zylinder wurde mit 340 g Propylen, 140 g Ethylen und 0,0025 MPa Wasserstoff beschickt und wurde dann auf 80°C erwärmt, wobei ein gemischtes Gas von Propylen, Ethylen und Wasserstoff hergestellt wurde. Das gemischte Gas in dem Zylinder wurde kontinuierlich in den vorstehenden Autoklaven eingebracht, wobei Propylen mit Ethylen in dem Autoklaven für 25 Minuten unter einem Polymerisationsdruck von 0,8 MPa copolymerisiert wurde. Alle Gase wurden aus dem Autoklaven gespült und das erhaltene Polymer wurde bei 60°C fünf Stunden unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 159 g pulverförmiges Propylenblockcopolymer erhalten wurden. Die Ausbeute des Propylenblockcopolymer pro einem Gramm der festen Katalysatorkomponente betrug 16400 g-Polymer/g-feste Katalysatorkomponente (Polymerisationsaktivität). Von dem Propylenblockcopolymer wurde festgestellt, dass es eine Grenzviskosität ( $[\eta]_T$ ) von 1,31 dl/g aufwies, und es wurde festgestellt, dass es 21,8 Gew.-% eines Polymerbestandteils (2) enthielt, wobei die Gesamtheit des Propylenblockcopolymer 100 Gew.-% betrug. Von dem Polymerbestandteil (2) wurde festgestellt, dass er eine Grenzviskosität ( $[\eta]_2$ ) von 3,35 dl/g aufwies, und es wurde festgestellt, dass es 47,0 Gew.-% Ethyleneinheiten enthielt, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% betrug. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**[0058]** Die vorstehenden Grenzviskositäten,  $[\eta]_1$  und  $[\eta]_T$ , wurden gemäß dem folgenden Verfahren gemessen, umfassend die Schritte:

- (1) Messen der jeweiligen reduzierten Viskositäten der Tetrahydronaphthalin-Lösungen mit Konzentrationen von 0,1 g/dl, 0,2 g/dl und 0,5 g/dl bei 135°C mit einem Ubbelohde-Viskosimeter; und
- (2) Berechnen der Grenzviskosität gemäß einem Verfahren beschrieben in „Kobunshi yoeki, Kobunshi jikkengaku 11“ (veröffentlicht von Kyoritsu Shuppan Co. Ltd., 1982), Seite 491, d. h. durch Auftragen dieser reduzierten Viskositäten für diese Konzentrationen und dann Extrapolieren der Konzentration auf null; und

die vorstehende Grenzviskosität,  $[\eta]_2$ , wurde aus der Formel  $[\eta]_2 = [\eta]_T/X - (1/X - 1)[\eta]_1$  berechnet, wobei X der Gehalt des Polymerbestandteils (2) in dem Propylenblockcopolymer, wie vorstehend erwähnt, ist.

**[0059]** Die vorstehende Menge der in Xylol bei 20°C löslichen Teile, CXS, wurde gemäß einem Verfahren gemessen, umfassend die Schritte:

- (i) Zugabe von 1 g eines Polymers zu 200 ml siedendem Xylol, wobei eine Lösung des Copolymer in Xylol erhalten wird;
- (ii) langsames Abkühlen der Lösung auf 50°C;
- (iii) weiter Abkühlen der Lösung auf 20°C durch Tauchen in ein Eiswasserbad unter Rühren;
- (iv) Halten der Lösung auf 20°C für 3 Stunden, wobei das Polymer ausgefällt wird;
- (v) Abfiltrieren des ausgefallten Copolymer, wobei ein Filtrat erhalten wird;
- (vi) Abdestillieren des in dem Filtrat enthaltenen Xylols zur Trockne, wobei lösliche Teile erhalten werden;

- (vii) Abwiegen der löslichen Teile; und
- (viii) Berechnen des CXS darauf basierend.

**[0060]** Im Allgemeinen weist, je kleinere Menge an amorphen Polymeren das Polymer enthält, das Polymer umso kleineren CXS-Wert auf, d. h. umso höhere Stereoregularität weist das Polymer auf.

**[0061]** Der vorstehende Anteil an isotaktischer Pentade [mmmm] wurde gemäß einem Verfahren gemessen, umfassend die Schritte:

- (1) homogenes Lösen von etwa 200 mg eines Polymers in 3 ml o-Dichlorbenzol in einem Teströhrchen mit 10 mm Durchmesser;
- (2) Erhalt eines <sup>13</sup>C-NMR Spektrums der erhaltenen Lösung unter den folgenden Bedingungen

– Messtemperatur	135°C
– Pulswiederholdauer	10 Sekunden
– Pulsbreite	45° und
– kumulierte Zahl	2500 mal; und

(3) Berechnen eines Anteils an isotaktischer Pentade [mmmm], basierend auf dem <sup>13</sup>C-NMR Spektrum gemäß dem Verfahren, offenbart in Macromolecules Nr. 6, Seiten 925– 926 (1973) und Macromolecules Nr. 8, Seiten 687–689, verfasst von A. Zambelli et al. Der Anteil an isotaktischer Pentade ist ein Index der Stereoregularität und seine theoretische Obergrenze ist 1,0000.

**[0062]** Der vorstehende Gehalt (X) des Polymerbestandteils (2), der in dem Propylenblockcopolymer enthalten ist, und der Gehalt an Ethyleneinheiten, die in dem Polymerbestandteil (2) enthalten sind, wurden gemäß einem Verfahren gemessen, umfassend die Schritte:

- (1) homogenes Lösen von etwa 200 mg eines Polymers in 3 ml o-Dichlorbenzol in einem Teströhrchen mit 10 mm Durchmesser;
- (2) Erhalt eines <sup>13</sup>C-NMR Spektrums der erhaltenen Lösung unter den folgenden Bedingungen

– Messtemperatur	135°C
– Pulswiederholdauer	10 Sekunden
– Pulsbreite	45° und
– kumulierte Zahl	2500 mal; und

(3) Erhalt des Gehalts (X) und des Gehalts an Ethyleneinheiten, basierend auf dem <sup>13</sup>C-NMR Spektrum, gemäß den Beschreibungen in Macromolecules, 15, 1150–1152 (1982) von Kakugo et al. Der Gehalt der in dem Polymerbestandteil (2) enthaltenen Propyleneinheiten wurde aus der Formel 100-X berechnet.

#### Beispiel 2

**[0063]** Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 10,4 mg geändert wurde und (2) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,005 MPa geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 3

**[0064]** Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 9,7 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,88 mmol sec-Butyltriethoxysilan geändert wurde, und (3) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 60 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 4

**[0065]** Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 8,2 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,88 mmol sec-Butyltriethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,005 MPa geändert wurde und (4) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 40 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

## Beispiel 5

**[0066]** Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass (1) die feste Katalysatorkomponente auf 9,3 mg einer gemäß JP 2723137-B2 hergestellten festen Katalysatorkomponente geändert wurde und (2) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 45 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

## Vergleichsbeispiel 1

**[0067]** Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 9,5 mg geändert wurde und (2) der externe Elektronendonator auf 0,44 mmol Cyclohexylethyltrimethoxysilan geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

## Vergleichsbeispiel 2

**[0068]** Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 9,8 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,44 mmol Cyclohexylethyltrimethoxysilan geändert wurde und (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,005 MPa geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

## Vergleichsbeispiel 3

**[0069]** Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 10,5 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,44 mmol Dicyclopentyltrimethoxysilan geändert wurde und (3) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 15 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

## Beispiel 6

## Schritt (I)

**[0070]** Ein 300 l Edelstahlautoklav, ausgestattet mit einem Rührer, wurde unter vermindertem Druck getrocknet und wurde dann mit Argongas gespült. Der Autoklav wurde abgekühlt und dann evakuiert. In eine Glasbeschickungsvorrichtung, die Heptan enthält, wurden 2,6 mmol Triethylaluminium (Organoaluminiumverbindung), 0,26 mmol Cyclopentyltriethoxysilan (externer Elektronendonator) und 11,6 mg einer festen Katalysatorkomponente, hergestellt gemäß JP 2004-182981A, Beispiel 1(2), eingebracht, wodurch sie miteinander in der Glasbeschickungsvorrichtung in Kontakt gebracht wurden, wobei ein Gemisch gebildet wurde, das einen Polymerisationskatalysator enthält.

## Schritt (II)

**[0071]** Das Gemisch wurde insgesamt in den Autoklaven eingebracht. Dann wurden 780 g verflüssigtes Propylen ( $\alpha$ -Olefin) und 0,7 MPa Wasserstoff in den Autoklaven in dieser Reihenfolge eingebracht. Der Autoklav wurde auf 80°C erwärmt und die Polymerisation wurde 10 Minuten durchgeführt, wodurch ein Polymerbestandteil (1) gebildet wurde. Nicht umgesetztes Propylenmonomer wurde aus dem Autoklaven gespült und dann wurde der Autoklav mit Argongas gespült. Von dem Polymerbestandteil (1) wurde eine Probe genommen, von der festgestellt wurde, dass sie eine Grenzviskosität ( $[\eta]$ ) von 0,78 dl/g; 1,0 Gew.-% in Xylol bei 20°C lösliche Teile (CXS) und einen Anteil an isotaktischer Pentade  $[\text{mmmm}]$  von 0,9784% aufwies.

## Schritt (III)

**[0072]** Der Autoklav wurde entspannt. Es wurde eine Heptanlösung von 0,22 mmol Tetraethoxysilan (Alkoxysilanverbindung) in eine Glasbeschickungsvorrichtung eingebracht. Die Heptanlösung wurde insgesamt in den Autoklaven eingebracht, und der Autoklav wurde 10 Minuten gerührt. Ein Zylinder mit 24 l Innenvolumen, der mit dem Autoklaven verbunden war, wurde evakuiert. Der Zylinder wurde mit 410 g Propylen, 100 g Ethylen und 0,001 MPa Wasserstoff beschickt, und wurde dann bis auf 80°C erwärmt, wodurch ein gemischtes Gas von Propylen, Ethylen und Wasserstoff hergestellt wurde. Das gemischte Gas in dem Zylinder wurde kontinuierlich in den Autoklaven eingebracht, wobei Propylen mit Ethylen in dem Autoklaven 45 Minuten unter einem Polymerisationsdruck von 0,8 MPa copolymerisiert wurde. Alle Gase wurden aus dem Autoklaven gespült, und das erhaltene Polymer wurde bei 60°C fünf Stunden unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 187 g pulverförmiges Propylenblockcopolymer erhalten wurden. Die Ausbeute des Propylenblockcopolymer pro einem

Gramm der festen Katalysatorkomponente betrug 16100 g-Polymer/g-feste Katalysatorkomponente (Polymerisationsaktivität). Von dem Propylenblockcopolymer wurde festgestellt, dass es eine Grenzviskosität ( $[\eta]_T$ ) von 1,38 dl/g aufwies und es wurde festgestellt, dass es 18,9 Gew.-% eines Polymerbestandteils (2) enthielt, wobei die Gesamtheit des Propylenblockcopolymer 100 Gew.-% betrug. Von dem Polymerbestandteil (2) wurde festgestellt, dass er eine Grenzviskosität ( $[\eta]_2$ ) von 3,95 dl/g aufwies, und es wurde festgestellt, dass er 36,6 Gew.-% Ethyleneinheiten enthielt, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% betrug. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 7

**[0073]** Beispiel 6 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 9,0 mg geändert wurde und (2) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,0025 MPa geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 8

**[0074]** Beispiel 6 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 9,0 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexyltriethoxysilan geändert wurde und (3) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 50 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 9

**[0075]** Beispiel 6 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 11,5 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexyltriethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,0025 MPa geändert wurde und (4) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 50 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 10

**[0076]** Beispiel 6 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 8,8 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,52 mmol sec-Butyltriethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Ethylen in dem Schritt (III) auf 95 g geändert wurde und (4) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 30 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

#### Beispiel 11

**[0077]** Beispiel 6 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 7,0 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,52 mmol sec-Butyltriethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,0025 MPa geändert wurde, (4) die Menge an Ethylen in dem Schritt (III) auf 95 g geändert wurde und (5) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 30 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

#### Vergleichsbeispiel 4

**[0078]** Beispiel 6 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 10,9 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexylethyldimethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (II) auf 1,0 MPa geändert wurde, (4) die Menge an Propylen in dem Schritt (III) auf 400 g geändert wurde und (5) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 25 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

#### Vergleichsbeispiel 5

**[0079]** Beispiel 6 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 9,3 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexylethyldimethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (II) auf 1,0 MPa geändert wurde, (4) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,0025 MPa geändert wurde, (5) die Menge an Propylen in dem Schritt (III) auf 400 g geändert wurde und (6) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 25 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

## Beispiel 12

## Schritt (I)

**[0080]** Ein 300 l Edelstahlautoklav, ausgestattet mit einem Rührer, wurde unter vermindertem Druck getrocknet und wurde dann mit Argongas gespült. Der Autoklav wurde abgekühlt und dann evakuiert. In eine Glasbeschickungsvorrichtung, die Heptan enthielt, wurden 2,6 mmol Triethylaluminium (Organoaluminiumverbindung), 0,26 mmol Cyclopentyltriethoxysilan (externer Elektronendonator) und 12,96 mg einer gemäß JP 2004-182981A, Beispiel 1(2) hergestellten festen Katalysatorkomponente eingebracht, wodurch sie miteinander in der Glasbeschickungsvorrichtung in Kontakt gebracht wurden, wobei ein Gemisch gebildet wurde, das einen Polymerisationskatalysator enthält.

## Schritt (II)

**[0081]** Das Gemisch wurde insgesamt in den Autoklaven eingebracht. Dann wurden 780 g verflüssigtes Propylen ( $\alpha$ -Olefin) und 0,7 MPa Wasserstoff in den Autoklaven in dieser Reihenfolge eingebracht. Der Autoklav wurde bis auf 80°C erwärmt, und die Polymerisation wurde 10 Minuten durchgeführt, wobei ein Polymerbestandteil (1) gebildet wurde. Nicht umgesetztes Propylenmonomer wurde aus dem Autoklaven gespült, und dann wurde der Autoklav mit Argongas gespült. Von dem Polymerbestandteil (1) wurde eine Probe genommen, von der festgestellt wurde, dass sie eine Grenzviskosität ( $[\eta]_1$ ) von 0,78 dl/g; 1,1 Gew.-% in Xylol bei 20°C lösliche Teile (CXS) und einen Anteil an isotaktischer Pentade [mmmm] von 0,9788% aufwies.

## Schritt (III)

**[0082]** Der Autoklav wurde entspannt. Es wurde eine Heptanlösung von 0,44 mmol Tetraethoxysilan (Alkoxysilanverbindung) in eine Glaseinbringvorrichtung eingebracht. Die Heptanlösung wurde insgesamt in den Autoklaven eingebracht, und der Autoklav wurde 10 Minuten gerührt. Ein Zylinder mit 24 l Innenvolumen, der mit dem Autoklaven verbunden war, wurde evakuiert.

**[0083]** Der Zylinder wurde mit 410 g Propylen, 100 g Ethylen und 0,0025 MPa Wasserstoff beschickt, und wurde dann bis auf 80°C erwärmt, wodurch ein gemischtes Gas von Propylen, Ethylen und Wasserstoff hergestellt wurde. Das gemischte Gas in dem Zylinder wurde kontinuierlich in den Autoklaven eingebracht, wobei Propylen mit Ethylen in dem Autoklaven 40 Minuten unter einem Polymerisationsdruck von 0,8 MPa copolymerisiert wurde. Alle Gase wurden aus dem Autoklaven gespült, und das erhaltene Polymer wurde bei 60°C fünf Stunden unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 209 g pulverförmiges Propylenblockcopolymer erhalten wurden. Die Ausbeute des Propylenblockcopolymer pro einem Gramm der festen Katalysatorkomponente betrug 16200 g-Polymer/g-feste Katalysatorkomponente (Polymerisationsaktivität). Von dem Propylenblockcopolymer wurde festgestellt, dass es eine Grenzviskosität ( $[\eta]_T$ ) von 1,15 dl/g aufwies und es wurde festgestellt, dass es 18,0 Gew.-% eines Polymerbestandteils (2) enthielt, wobei die Gesamtheit des Propylenblockcopolymer 100 Gew.-% betrug. Von dem Polymerbestandteil (2) wurde festgestellt, dass er eine Grenzviskosität ( $[\eta]_2$ ) von 2,84 dl/g aufwies, und es wurde festgestellt, dass er 35,7 Gew.-% Ethyleneinheiten enthielt, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% betrug. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

## Beispiel 13

**[0084]** Beispiel 12 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 12,5 mg geändert wurde und (2) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,005 MPa geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

## Vergleichsbeispiel 6

**[0085]** Beispiel 12 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 10,6 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexylethylmethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (II) auf 1,0 MPa geändert wurde, (4) die Menge an Propylen in dem Schritt (III) auf 400 g geändert wurde und (5) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 40 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

## Vergleichsbeispiel 7

**[0086]** Beispiel 12 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 10,8 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexylethyldimethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (II) auf 1,0 MPa geändert wurde, (4) die Menge an Propylen in dem Schritt (III) auf 400 g geändert wurde und (5) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,005 MPa geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

## Beispiel 14

**[0087]** Beispiel 12 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 10,7 mg geändert wurde, (2) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (II) auf 1,0 MPa geändert wurde, (3) die Polymerisationstemperatur in dem Schritt (II) auf 70°C geändert wurde, (4) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (II) auf 20 Minuten geändert wurde und (5) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 60 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

## Beispiel 15

**[0088]** Beispiel 12 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 10,9 mg geändert wurde, (2) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (II) auf 1,0 MPa geändert wurde, (3) die Polymerisationstemperatur in dem Schritt (II) auf 70°C geändert wurde, (4) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (II) auf 20 Minuten geändert wurde und (5) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,005 MPa geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

## Vergleichsbeispiel 8

**[0089]** Beispiel 12 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 9,3 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexylethyldimethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (II) auf 1,0 MPa geändert wurde, (4) die Polymerisationstemperatur in dem Schritt (II) auf 70°C geändert wurde, (5) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (II) auf 20 Minuten geändert wurde und (6) die Menge an Propylen in dem Schritt (III) auf 400 g geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

## Vergleichsbeispiel 9

**[0090]** Beispiel 12 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 10,0 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexylethyldimethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (II) auf 1,0 MPa geändert wurde, (4) die Polymerisationstemperatur in dem Schritt (II) auf 70°C geändert wurde, (5) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (II) auf 20 Minuten geändert wurde, (6) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (III) auf 0,005 MPa geändert wurde, (7) die Menge an Propylen in dem Schritt (III) auf 400 g geändert wurde und (8) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 50 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

## Beispiel 16

## Schritt (I)

**[0091]** Ein 300 l Edelstahllautoklav, ausgestattet mit einem Rührer, wurde unter vermindertem Druck getrocknet und wurde dann mit Argongas gespült. Der Autoklav wurde abgekühlt und dann evakuiert. In eine Glasbeschickungsvorrichtung, die Heptan enthielt, wurden 2,6 mmol Triethylaluminium (Organoaluminiumverbindung), 0,26 mmol Cyclohexyltriethoxysilan (externer Elektronendonator), 0,26 mmol 1,3-Dioxolan (Verbindung mit einer Bindung -C-O-C-O-C-) und 12,5 mg einer gemäß JP 2004-182981A, Beispiel 1(2) hergestellten festen Katalysatorkomponente in dieser Reihenfolge eingebracht, wodurch sie miteinander in der Glasbeschickungsvorrichtung in Kontakt gebracht wurden, wobei ein Gemisch gebildet wurde, das einen Polymerisationskatalysator enthält.

## Schritt (II)

**[0092]** Das Gemisch wurde insgesamt in den Autoklaven eingebracht. Dann wurden 780 g verflüssigtes Propylen ( $\alpha$ -Olefin) und 0,7 MPa Wasserstoff in den Autoklaven in dieser Reihenfolge eingebracht. Der Autoklav

wurde bis auf 80°C erwärmt, und die Polymerisation wurde 10 Minuten durchgeführt, wobei ein Polymerbestandteil (1) gebildet wurde. Nicht umgesetztes Propylenmonomer wurde aus dem Autoklaven gespült, und dann wurde der Autoklav mit Argongas gespült. Von dem Polymerbestandteil (1) wurde eine Probe genommen, von der festgestellt wurde, dass sie eine Grenzviskosität ( $[\eta]_1$ ) von 0,76 dl/g; 0,9 Gew.-% in Xylol bei 20°C lösliche Teile (CXS) und einen Anteil an isotaktischer Pentade [mmmm] von 0,9816% aufwies.

#### Schritt (III)

**[0093]** Der Autoklav wurde entspannt. Ein Zylinder mit 24 l Innenvolumen, der mit dem Autoklaven verbunden war, wurde evakuiert. Der Zylinder wurde mit 410 g Propylen, 100 g Ethylen und 0,001 MPa Wasserstoff beschickt und wurde dann auf 80°C erwärmt, wobei ein gemischtes Gas von Propylen, Ethylen und Wasserstoff hergestellt wurde. Das gemischte Gas in dem Zylinder wurde kontinuierlich in den Autoklaven eingebracht, wodurch Propylen mit Ethylen in dem Autoklaven 40 Minuten unter einem Polymerisationsdruck von 0,8 MPa copolymerisiert wurde. Alle Gase wurden aus dem Autoklaven gespült, und das erhaltene Polymer wurde bei 60°C fünf Stunden unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 159 g pulverförmiges Propylenblockcopolymer erhalten wurden. Die Ausbeute des Propylenblockcopolymers pro einem Gramm der festen Katalysatorkomponente betrug 12200 g-Polymer/g-feste Katalysatorkomponente (Polymerisationsaktivität). Von dem Propylenblockcopolymer wurde festgestellt, dass es eine Grenzviskosität ( $[\eta]_T$ ) von 1,38 dl/g aufwies, und es wurde festgestellt, dass es 21,7 Gew.-% eines Polymerbestandteils (2) enthielt, wobei die Gesamtheit des Propylenblockcopolymers 100 Gew.-% betrug. Von dem Polymerbestandteil (2) wurde festgestellt, dass er eine Grenzviskosität ( $[\eta]_2$ ) von 3,62 dl/g aufwies, und es wurde festgestellt, dass er 35,5 Gew.-% Ethyleneinheiten enthielt, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% betrug. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

#### Beispiel 17

**[0094]** Beispiel 16 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 11,3 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,52 mmol sec-Butyltriethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Ethylen in dem Schritt (III) auf 95 g geändert wurde und (4) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 50 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

#### Vergleichsbeispiel 10

**[0095]** Beispiel 16 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 10,1 mg geändert wurde, (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexylethylidimethoxysilan geändert wurde, (3) die Menge an Wasserstoff in dem Schritt (II) auf 1,0 MPa geändert wurde, (4) die Menge an Propylen in dem Schritt (III) auf 400 g geändert wurde und (5) die Polymerisationsdauer in dem Schritt (III) auf 30 Minuten geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

#### Beispiel 18

##### Schritt (1)

**[0096]** In einen 300 ml Glasrundkolben, der mit einem Rührer ausgestattet war, wurden 100 ml entwässertes und entgastes Heptan eingebracht und dann wurden 2,7 mmol Triethylaluminium, 0,27 mol Cyclohexyltriethoxysilan (externer Elektronendonator) und 1,93 g einer gemäß JP 2004-182981A, Beispiel 1(2) hergestellten festen Katalysatorkomponente bei 2 bis 5°C unter Rühren zugegeben, wodurch ein Gemisch gebildet wurde, das ein Kontaktprodukt enthält.

##### Schritt (2)

**[0097]** Zu dem Gemisch, das das Kontaktprodukt enthält, wurden 3,8 g Propylen kontinuierlich bei 2 bis 5°C unter Rühren während etwa drei Minuten gegeben, wobei ein Gemisch gebildet wurde, das eine vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente enthält. Zu dem Gemisch, das die vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente enthält, wurden 150 ml Heptan gegeben, wodurch eine Aufschlammung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente erhalten wurde. Die Aufschlammung wurde filtriert, wobei die vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente abgetrennt wurde. Die vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente wurde zweimal mit jeweils 100 ml Hexan gewaschen und wurde dann unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet, wobei 6,74 g der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente erhalten wurden. Daher wurde von der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente festgestellt, dass sie 0,77 g-Polypropylen/g-vorpolymerisier-

te feste Katalysatorkomponente enthielt. Von der vorstehenden Aufschlammung wurde festgestellt, dass sie 0,072 g-vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente/ml-Aufschlammung enthielt.

#### Schritte (I) und (II)

**[0098]** Ein 3 l Edelstahlautoklav, ausgestattet mit einem Rührer, wurde unter vermindertem Druck getrocknet und wurde dann mit Argongas gespült. Der Autoklav wurde abgekühlt und dann evakuiert. Es wurden 2,0 mmol Triethylaluminium und 0,26 mmol Cyclohexyltriethoxysilan (externer Elektronendonator) in dieser Reihenfolge in eine Glasbeschickungsvorrichtung, die Heptan enthielt, eingebracht, wodurch ein Kontaktprodukt gebildet wurde. Das Kontaktprodukt wurde insgesamt in den Autoklaven eingebracht. Als Nächstes wurden 780 g verflüssigtes Propylen und 1,0 MPa Wasserstoff in den Autoklaven in dieser Reihenfolge eingebracht. Der Autoklav wurde bis auf 70°C erwärmt. Dann wurden 0,6 mmol Triethylaluminium und 2 ml einer Aufschlammung einer gemäß dem in dem vorstehenden Schritt (2) aufgeführten Verfahren hergestellten vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente in dieser Reihenfolge in eine Hochdruckinjektionsvorrichtung eingebracht, die 10 ml Heptan enthielt, wobei ein Gemisch gebildet wurde. Das Gemisch wurde insgesamt mit Argongas in den Autoklaven gepresst, wobei Propylen für zehn Minuten polymerisiert wurde, wodurch ein Polymerbestandteil (1) gebildet wurde.

**[0099]** Nicht umgesetztes Propylenmonomer wurde aus dem Autoklaven gespült und dann wurde der Autoklav mit Argongas gespült. Von dem Polymerbestandteil (1) wurde eine Probe genommen, von der festgestellt wurde, dass sie eine Grenzviskosität ( $[\eta]_1$ ) von 0,78 dl/g aufwies.

#### Schritt (III)

**[0100]** Der Autoklav wurde entspannt. Ein 30 l Autoklav, der mit dem vorstehenden 3 l Autoklaven verbunden war, wurde evakuiert. Der 30 l Autoklav wurde mit 0,004 MPa Wasserstoff, 580 g Propylen und 140 g Ethylen beschickt und wurde dann auf 80°C erwärmt, wobei ein gemischtes Gas von Wasserstoff, Propylen und Ethylen hergestellt wurde. Das gemischte Gas wurde kontinuierlich in den 3 l Autoklaven eingebracht, wodurch Propylen mit Ethylen 30 Minuten unter einem Polymerisationsdruck von 0,8 MPa copolymerisiert wurde. Alle Gase wurden aus dem 3 l Autoklaven gespült, und das erhaltene Polymer wurde bei 60°C fünf Stunden unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 118 g pulverförmiges Propylenblockcopolymer erhalten wurden. Von dem Propylenblockcopolymer wurde festgestellt, dass es eine Grenzviskosität ( $[\eta]_T$ ) von 1,33 dl/g aufwies, und es wurde festgestellt, dass es 26,7 Gew.-% eines Polymerbestandteils (2) enthielt, wobei die Gesamtheit des Propylenblockcopolymer 100 Gew.-% betrug. Von dem Polymerbestandteil (2) wurde festgestellt, dass er eine Grenzviskosität ( $[\eta]_2$ ) von 2,85 dl/g aufwies, und es wurde festgestellt, dass er 32,0 Gew.-% Ethyleneinheiten enthielt, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% betrug. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

#### Beispiel 19

#### Schritte (1) und (2)

**[0101]** Beispiel 18 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 2,04 g geändert wurde und (2) der externe Elektronendonator auf 0,27 mol Cyclohexylethylidimethoxysilan geändert wurde, wobei 8,84 g der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente erhalten wurden. Daher wurde von der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente festgestellt, dass sie 0,77 g-Polypropylen/g-vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente enthielt. Von der Aufschlammung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente wurde festgestellt, dass sie 0,035 g-vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente/ml-Aufschlammung enthielt.

#### Schritte (I) bis (III)

**[0102]** Beispiel 18 wurde wiederholt, außer dass die Aufschlammung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente in die vorstehend erhaltene Aufschlammung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

## Beispiel 20

## Schritte (1) und (2)

**[0103]** Beispiel 18 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 1,91 g geändert wurde und (2) der externe Elektronendonator auf 0,27 mol Cyclohexylethyldimethoxysilan geändert wurde, wobei 7,06 g der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente erhalten wurden. Daher wurde von der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente festgestellt, dass sie 0,73 g-Polypropylen/g-vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente enthielt. Von der Aufschlämmung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente wurde festgestellt, dass sie 0,028 g-vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente/ml-Aufschlämmung enthielt.

## Schritte (I) bis (III)

**[0104]** Beispiel 18 wurde wiederholt, außer dass die Aufschlämmung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente in die vorstehend erhaltene Aufschlämmung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente geändert wurde und (2) der externe Elektronendonator in 0,26 mmol Cyclopentyltriethoxysilan geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

## Beispiel 21

## Schritte (1) und (2)

**[0105]** Beispiel 18 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 2,02 g geändert wurde und (2) der externe Elektronendonator auf 0,27 mol Cyclohexylethyldimethoxysilan geändert wurde, wobei 6,57 g der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente erhalten wurden. Daher wurde von der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente festgestellt, dass sie 0,70 g-Polypropylen/g-vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente enthielt. Von der Aufschlämmung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente wurde festgestellt, dass sie 0,026 g-vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente/ml-Aufschlämmung enthielt.

## Schritte (I) bis (III)

**[0106]** Beispiel 18 wurde wiederholt, außer dass (1) die Aufschlämmung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente in die vorstehend erhaltene Aufschlämmung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente geändert wurde und (2) der externe Elektronendonator in 0,52 mmol sec-Butyltriethoxysilan geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

## Vergleichsbeispiel 11

## Schritte (1) und (2)

**[0107]** Beispiel 18 wurde wiederholt, außer dass (1) die Menge der festen Katalysatorkomponente auf 1,96 g geändert wurde und (2) der externe Elektronendonator auf 0,27 mol Cyclohexylethyldimethoxysilan geändert wurde, wobei 11,9 g der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente erhalten wurden. Daher wurde von der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente festgestellt, dass sie 0,84 g-Polypropylen/g-vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente enthielt. Von der Aufschlämmung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente wurde festgestellt, dass sie 0,048 g-vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente/ml-Aufschlämmung enthielt.

## Schritte (I) bis (III)

**[0108]** Beispiel 18 wurde wiederholt, außer dass (1) die Aufschlämmung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente in die vorstehend erhaltene Aufschlämmung der vorpolymerisierten festen Katalysatorkomponente geändert wurde und (2) der externe Elektronendonator auf 0,26 mmol Cyclohexylethyldimethoxysilan geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle I

	Beispiel								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Externer Elektronendonator									
- Art <sup>1</sup>	CPTES	CPTES	SBTES	SBTES	CPTES	CPTES	CPTES	CHTES	CHTES
- Menge <sup>2</sup>	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,3-Dioxolan									
- Menge <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetraethoxysilan									
- Menge <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	0,08	0,08	0,08	0,08
Schritt (II)									
- Wasserstoffmenge (MPa)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,7	0,7	0,7	0,7
- Temperatur (°C)	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Schritt (III)									
- Propylenmenge (g)	340	340	340	340	340	410	410	410	410
- Ethylenmenge (g)	140	140	140	140	140	100	100	100	100
- Wasserstoffmenge (MPa)	0,0025	0,005	0,0025	0,005	0,005	0,001	0,0025	0,001	0,0025
Ausbeute an Blockcopolymer <sup>3</sup>	16 400	17 600	14 600	14 100	18 800	16 100	16 400	16 400	15 900
Polymerbestandteil (1)									
- [η]1 (dl/g)	0,74	0,77	0,65	0,68	0,63	0,78	0,76	0,77	0,77
- CXS (Gew.-%)	0,9	0,9	1,0	1,2	2,1	1,0	1,1	1,3	1,2
- [α <sub>D</sub> 20] (%)	0,9794	0,9794	0,9793	0,9757	0,9687	0,9784	0,9760	0,9773	0,9766
Polymerbestandteil (2)									
- [η]2 (dl/g)	3,35	2,81	2,99	2,71	3,36	3,95	3,15	3,64	2,85
- Gehalt (Gew.-%) <sup>4</sup>	21,8	22,5	27,3	25,1	18,7	18,9	19,7	19,5	19,7
- Gehalt an C <sub>2</sub> ' Einheit (Gew.-%) <sup>5</sup>	47,0	44,7	48,5	50,0	48,0	36,6	35,7	38,5	35,8
- Gehalt an C <sub>3</sub> ' Einheit (Gew.-%) <sup>6</sup>	53,0	55,3	51,5	50,0	52,0	63,4	64,3	61,5	64,2
[η]2/[η]1	4,53	3,66	4,61	3,99	5,33	5,07	4,14	4,73	3,70

Tabelle 2

	Beispiel											
	10	11	12	13	14	15	16	17				
Externer Elektronendonor												
- Art <sup>*1</sup>	sBTES	sBTES	CPTES	CPTES	CPTES	CPTES	CHTES	sBTES				
- Menge <sup>*2</sup>	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2				
1,3-Dioxolan												
- Menge <sup>*2</sup>	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1				
Tetraethoxysilan												
- Menge <sup>*2</sup>	0,08	0,08	0,17	0,17	0,17	0,17	-	-				
Schritt (II)												
- Wasserstoffmenge (MPa)	0,7	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0	0,7	0,7				
- Temperatur (°C)	80	80	80	80	70	70	80	80				
Schritt (III)												
- Propylenmenge (g)	410	410	410	410	410	410	410	410				
- Ethylenmenge (g)	95	95	100	100	100	100	100	95				
- Wasserstoffmenge (MPa)	0,001	0,0025	0,0025	0,005	0,0025	0,005	0,001	0,001				
Ausbeute an Blockcopolymer <sup>*3</sup>	13 800	14 300	16 200	16 000	18 800	19 200	12 200	12 200				
Polymerbestandteil (I)												
- [η]1 (dl/g)	0,78	0,78	0,78	0,84	0,77	0,75	0,76	0,77				
- CXS (Gew.-%)	1,1	1,2	1,1	1,0	1,2	1,3	0,9	0,9				
- [mmmm] (%)	0,9781	0,9769	0,9788	0,9774	0,9789	0,9774	0,9816	0,9792				
Polymerbestandteil (2)												
- [η]2 (dl/g)	3,51	3,18	2,84	2,53	4,10	2,84	3,62	3,46				
- Gehalt (Gew.-%) <sup>*4</sup>	17,2	17,9	18,0	20,7	15,9	17,7	21,7	19,3				
- Gehalt an C <sub>2</sub> Einheit (Gew.-%) <sup>*5</sup>	39,1	39,1	35,7	34,5	39,6	35,0	35,5	38,1				
- Gehalt an C <sub>3</sub> Einheit (Gew.-%) <sup>*6</sup>	60,9	60,9	64,3	65,5	60,4	65,0	64,5	61,9				
[η]2/[η]1	4,50	4,08	3,64	3,01	5,33	3,79	4,76	4,50				

Tabelle 3

	Vergleichsbeispiel				
	1	2	3	4	5
Externer Elektronendonator					
- Art <sup>1</sup>	CHEDMS	CHEDMS	DCPDMS	CHEDMS	CHEDMS
- Menge <sup>2</sup>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,3-Dioxolan					
- Menge <sup>2</sup>	-	-	-	-	-
Tetraethoxysilan					
- Menge <sup>2</sup>	-	-	-	0,08	0,08
Schritt (II)					
- Wasserstoffmenge (MPa)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
- Temperatur (°C)	80	80	80	80	80
Schritt (III)					
- Propylenmenge (g)	340	340	340	400	400
- Ethylenmenge (g)	140	140	140	100	100
- Wasserstoffmenge (MPa)	0,0025	0,005	0,0025	0,001	0,0025
Ausbeute an Blockcopolymer <sup>3</sup>	18 200	20 500	24 800	18 400	18 600
Polymerbestandteil (1)					
- [η] 1 (dl/g)	0,88	0,91	1,21	0,91	0,89
- CXS (Gew.-%)	0,8	0,9	0,5	0,8	1,4
- [α <sub>D</sub> ] <sub>20</sub> (%)	0,9806	0,9795	0,9876	0,9811	0,9810
Polymerbestandteil (2)					
- [η] 2 (dl/g)	2,27	1,93	2,52	2,56	2,49
- Gehalt (Gew.-%) <sup>4</sup>	20,1	20,6	19,8	18,2	17,5
- Gehalt an C <sub>2</sub> Einheit (Gew.-%) <sup>5</sup>	43,9	41,1	34,9	35,4	36,3
- Gehalt an C <sub>3</sub> Einheit (Gew.-%) <sup>6</sup>	56,1	58,9	65,1	64,6	63,7
[η] 2/[η] 1	2,58	2,12	2,09	2,81	2,80

Tabelle 4

	Vergleichsbeispiel				
	6	7	8	9	10
Externer Elektronendonator					
- Art <sup>*1</sup>	CHEDEMS	CHEDEMS	CHEDEMS	CHEDEMS	CHEDEMS
- Menge <sup>*2</sup>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,3-Dioxolan					
- Menge <sup>*2</sup>	-	-	-	-	0,1
Tetraethoxysilan					
- Menge <sup>*2</sup>	0,17	0,17	0,17	0,17	-
Schritt (II)					
- Wasserstoffmenge (MPa)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
- Temperatur (°C)	80	80	70	70	80
Schritt (III)					
- Propylenmenge (g)	400	400	400	400	400
- Ethylenmenge (g)	100	100	100	100	100
- Wasserstoffmenge (MPa)	0,0025	0,005	0,0025	0,005	0,001
Ausbeute an Blockcopolymer <sup>*3</sup>	16 600	17 900	16 700	18 300	14 300
Polymerbestandteil (1)					
- [η]1 (dl/g)	0,90	0,88	0,90	0,87	0,90
- CXS (Gew.-%)	0,9	1,0	1,3	1,2	0,9
- [mmum] (%)	0,9775	0,9795	0,9735	0,9810	0,9813
Polymerbestandteil (2)					
- [η]2 (dl/g)	2,59	2,34	3,35	2,72	2,71
- Gehalt (Gew.-%) <sup>*4</sup>	19,5	20,6	20,0	17,8	16,0
- Gehalt an C <sub>2</sub> Einheit (Gew.-%) <sup>*5</sup>	35,8	34,2	38,3	38,2	37,3
- Gehalt an C <sub>3</sub> Einheit (Gew.-%) <sup>*6</sup>	64,2	65,8	61,7	61,8	62,7
[η]2/[η]1	2,88	2,65	3,72	3,13	3,01

Tabelle 5

	Beispiel				Vergleichs- beispiel I
	18	19	20	21	
Externer Elektronendonator im Schritt (I)					
- Art <sup>*1</sup>	CHTES	CHEDMS	CHEDMS	CHEDMS	CHEDMS
- Menge <sup>*2</sup>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Externer Elektronendonator im Schritt (I)					
- Art <sup>*1</sup>	CHTES	CHTES	CPTES	sBTES	CHEDMS
- Menge <sup>*2</sup>	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Schritt (II)					
- Wasserstoffmenge (MPa)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
- Temperatur (°C)	70	70	70	70	70
Schritt (III)					
- Propylenmenge (g)	580	580	580	580	580
- Ethylenmenge (g)	140	140	140	130	150
- Wasserstoffmenge (MPa) <sup>*3</sup>	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040
Ausbeute an Blockcopolymer <sup>*3</sup>	15 400	17 700	18 400	14 500	17 300
Polymerbestandteil (1)					
- [η]1 (dl/g)	0,78	0,87	0,87	0,87	1,04
- CXS (Gew.-%)	1,3	1,2	1,1	1,2	0,9
Polymerbestandteil (2)					
- [η]2 (dl/g)	2,85	2,67	2,84	3,86	2,13
- Gehalt (Gew.-%) <sup>*4</sup>	26,6	24,5	24,9	16,7	31,2
- Gehalt an C <sub>2</sub> -Einheit (Gew.-%) <sup>*5</sup>	32,0	33,1	33,2	36,6	31,8
- Gehalt an C <sub>3</sub> -Einheit (Gew.-%) <sup>*6</sup>	68,0	66,9	66,8	63,4	68,2
[η]2/[η]1	3,65	3,06	3,26	4,44	2,05

\*1 CPTES: Cyclopentyltriethoxysilan

sBTES: sec-Butyltriethoxysilan

CHTES: Cyclohexyltriethoxysilan

CHEDMS: Cyclohexylethyldimethoxysilan

DCPDMS: Dicyclopentyl dimethoxysilan

\*2 mol/mol-Organaluminiumverbindung

\*3 g-Propylenblockcopolymer/g-feste Katalysatorkomponente

\*4 Menge an Polymerbestandteil (2), der in dem Propylenblockcopolymer enthalten ist, wobei die Gesamtheit des Propylenblockcopolymer 100 Gew.-% beträgt.

\*5 Menge an Ethyleneinheiten, die in dem Polymerbestandteil (2) enthalten sind, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% beträgt.

\*6 Menge an Propyleneinheiten, die in dem Polymerbestandteil (2) enthalten sind, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% beträgt.

[0109] Wie vorstehend erklärt, weisen die gemäß dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung

(Beispiele) erhaltenen Propylenblockcopolymeren ausgezeichnete folgende Punkte (i) und (ii) im Vergleich zu den in den Vergleichsbeispielen erhaltenen Propylenblockcopolymeren auf:

- (i) die Verwendung sogar einer kleinen Menge an Wasserstoff kann den Polymerbestandteil (1) ergeben, der niedrige Grenzviskosität aufweist; und
- (ii) die Verwendung einer ähnlichen Menge an Wasserstoff kann den Polymerbestandteil (2) ergeben, der hohe Grenzviskosität aufweist.

**[0110]** Daher kann gemäß dem Herstellungsverfahren eines Blockcopolymeren der vorliegenden Erfindung ein Propylenblockcopolymer erhalten werden, das ausgezeichnete Schlagfestigkeit, Steifigkeit und Formverarbeitbarkeit aufweist.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- JP 2004-182981 A [[0002](#), [0002](#), [0008](#), [0055](#), [0070](#), [0080](#), [0091](#), [0096](#)]
- JP 2006-22208 A [[0002](#), [0002](#)]
- JP 46-34092 B [[0008](#)]
- JP 47-41676 B [[0008](#)]
- JP 55-23561 B [[0008](#)]
- US 4223117 [[0008](#)]
- JP 57-24361 B [[0008](#)]
- JP 52-39431 B [[0008](#)]
- US 4107413 [[0008](#)]
- JP 52-36786 B [[0008](#)]
- US 4157435 [[0008](#)]
- JP 1-28049 B [[0008](#)]
- JP 3-43283 B [[0008](#)]
- JP 4-80044 B [[0008](#)]
- JP 55-52309 A [[0008](#)]
- JP 58-21405 A [[0008](#)]
- US 4396534 [[0008](#)]
- JP 61-181807 A [[0008](#)]
- JP 63-142008 A [[0008](#)]
- JP 5-339319 A [[0008](#)]
- US 5233093 [[0008](#)]
- JP 54-148093 A [[0008](#)]
- US 4302565 [[0008](#)]
- JP 4-227604 A [[0008](#)]
- US 5068489 [[0008](#)]
- JP 64-6006 A [[0008](#)]
- JP 6-179720 A [[0008](#)]
- JP 7-116252 B [[0008](#)]
- US 4490475 [[0008](#)]
- JP 8-134124 A [[0008](#)]
- JP 9-31119 A [[0008](#)]
- US 6521560 [[0008](#)]
- JP 11-228628 A [[0008](#)]
- JP 11-80234 A [[0008](#)]
- US 2001-21687 [[0008](#)]
- JP 11-322833 A [[0008](#)]
- US 2003-195108 [[0008](#)]
- US 6187883 [[0030](#)]
- US 6903041 [[0030](#)]
- JP 2723137- B2 [[0066](#)]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- „Kobunshi yoeki, Kobunshi jikkengaku 11” (veröffentlicht von Kyoritsu Shuppan Co. Ltd., 1982), Seite 491 [[0058](#)]
- Macromolecules Nr. 6, Seiten 925– 926 (1973) und Macromolecules Nr. 8, Seiten 687–689, verfasst von A. Zambelli et al. [[0061](#)]
- Macromolecules, 15, 1150–1152 (1982) von Kakugo et al. [[0062](#)]

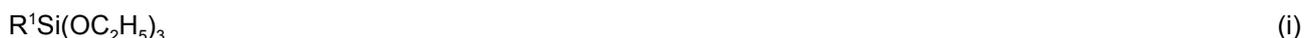
## Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines Propylen-Blockcopolymers, umfassend die Schritte:

(I) Inkontaktbringen einer festen Katalysatorkomponente, welche Titanatome, Magnesiumatome und Halogenatome enthält, mit einer Organoaluminiumverbindung und einem externen Elektronendonator, dargestellt durch die folgende Formel (i), wodurch ein Polymerisationskatalysator gebildet wird;

(II) Homopolymerisieren von Propylen oder Copolymerisieren von Propylen mit einem von Propylen verschiedenen Olefin in Gegenwart des Polymerisationskatalysators, wodurch ein Polymerbestandteil (1) gebildet wird, welcher 90 Gew.-% oder mehr Propyleneinheiten enthält und eine Grenzviskosität,  $[\eta]1$ , von 1,0 dl/g oder weniger aufweist, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (1) 100 Gew.-% beträgt; und

(III) Copolymerisieren von Propylen mit einem von Propylen verschiedenen Olefin in Gegenwart des Polymerbestandteils (1), wodurch ein Polymerbestandteil (2) gebildet wird, welcher 10 bis 90 Gew.-% Propyleneinheiten enthält und eine Grenzviskosität,  $[\eta]2$ , von 1 bis 10 dl/g aufweist, die das Dreifache oder mehr von  $[\eta]1$  beträgt, wobei die Gesamtheit des Polymerbestandteils (2) 100 Gew.-% beträgt,



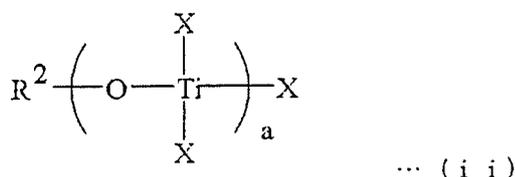
wobei  $R^1$  ein Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, dessen direkt an das Siliciumatom gebundenes Kohlenstoffatom ein sekundäres Kohlenstoffatom ist.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei weiterhin eine Verbindung mit einer Bindung C-O-C-O-C in Schritt (I) in Kontakt gebracht wird.

3. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren die folgenden Schritte (i) und (ii) vor dem Schritt (I) umfasst:

(i) Reduzieren einer Titanverbindung, dargestellt durch die folgende Formel (ii), durch eine Organomagnesiumverbindung in Gegenwart einer eine Si-O-Bindung enthaltenden Siliciumverbindung, wodurch ein Vorläufer (precursor) einer festen Katalysatorkomponente gebildet wird; und

(ii) Inkontaktbringen des Vorläufers der festen Katalysatorkomponente mit einer Halogen-enthaltenden Verbindung und einem internen Elektronendonator, wodurch eine Titanatome, Magnesiumatome und Halogenatome enthaltende feste Katalysatorkomponente gebildet wird, welche der festen Katalysatorkomponente in Schritt (I) entspricht;



wobei  $R^2$  ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; X unabhängig voneinander ein Halogenatom oder ein Kohlenwasserstoffoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; und „a“ eine Zahl von 1 bis 20 ist.

4. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren die folgenden Schritte (1) und (2) vor dem Schritt (I) enthält:

(1) Inkontaktbringen einer festen Katalysatorkomponente, welche Titanatome, Magnesiumatome und Halogenatome enthält, mit einer Organoaluminiumverbindung und einem externen Elektronendonator, dargestellt durch die folgende Formel (IV), wodurch ein Kontaktprodukt gebildet wird; und

(2) Polymerisieren eines  $\alpha$ -Olefins in Gegenwart des Kontaktprodukts, wodurch eine Titanatome, Magnesiumatome und Halogenatome enthaltende vorpolymerisierte feste Katalysatorkomponente gebildet wird, welche der festen Katalysatorkomponente in Schritt (I) entspricht:



wobei  $R^3$  unabhängig voneinander ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Wasserstoffatom oder ein Heteroatom-enthaltender Rest ist;  $R^4$  unabhängig voneinander ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; und n eine Zahl von 1 bis 3 ist.

5. Das Verfahren nach Anspruch 4, wobei der externe Elektronendonator, dargestellt durch die Formel (IV), eine Verbindung, dargestellt durch die folgende Formel (V), ist:



(V)

wobei  $R^{37}$  und  $R^{38}$  unabhängig voneinander ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Wasserstoffatom oder ein Heteroatom-enthaltender Rest sind.

6. Das Verfahren nach Anspruch 4, wobei der externe Elektronendonator, dargestellt durch die Formel (IV), ein externer Elektronendonator, dargestellt durch Formel (i), ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen