



66

AUSLEGESCHRIFT 1 094 985

M 27307 IVb/39c

u. 59 + u. 63

ANMELDETAG: 4. JUNI 1955

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

15. DEZEMBER 1960

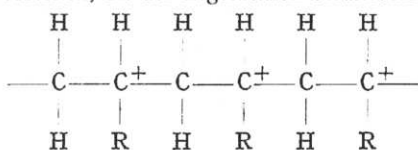
1

Die bis jetzt für die Polymerisation des Propylens angewandten Methoden liefern Produkte mit relativ niedrigerem Molekulargewicht, die von leicht beweglichen Flüssigkeiten (dimere, trimere und tetramere Polypropylene) bis zu mehr oder weniger viskosen Schmierölen, je nach Molekulargewicht, reichen. Diese Produkte bestehen aus verschiedentlich verzweigten homologen und isomeren Gemischen. Wenn man bei sehr niedrigen Temperaturen von - 50 bis - 100°C arbeitet, erhält man Produkte mit höherem Molekulargewicht, die aber immer noch zum großen Teil flüssig sind.

In älteren Vorschlägen gemäß den Patenten 973 626 und 1 008 916 sowie den deutschen Auslegeschriften 1 004 810, 1 012 460 und 1 016 022 sind Katalysatoren beschrieben worden, mit denen man Äthylen unter außerordentlich milden Bedingungen der Temperatur und des Druckes zu hochwertigen festen, kunststoffartigen Polyäthylenen polymerisieren kann.

Es wurde nun gefunden, daß man auch α -Olefine mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel $R - CH = CH_2$, worin R einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest bedeutet, sowie Mischungen dieser Olefine untereinander und auch mit Äthylen oder anderen Olefinen in der Weise in lineare, im wesentlichen unverzweigte Kopf-Schwanz-Polymerisate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mehr als 10 000 umwandeln kann, indem man diese Olefine bei 20 bis 120°C in Gegenwart von Katalysatoren polymerisiert, die aus einer Mischung von Verbindungen der Metalle der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodischen Systems mit metallorganischen Verbindungen von Metallen der II. und III. Gruppe des Periodischen Systems entstanden sind, wobei jede der beiden Komponenten in Form einer Lösung oder in Form einer feinverteilten Mischung in einem inerten Lösungsmittel anzuwenden ist, bei Verwendung von metallorganischen Verbindungen des Aluminiums, Magnesiums oder Zinks jedoch auch ohne Lösungsmittel, und anschließend aus den erhaltenen Polymerisaten die ein Molekulargewicht unter 10 000 aufweisenden Anteile durch Lösungsmittelextraktion abtrennt.

Die erhaltenen Polymerisate bestehen einerseits in der Hauptsache aus Polyolefinen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mehr als 20 000, die aus Makromolekülen mit einer regelmäßigen Reihenfolge von CH_2 -Gruppen und CHR-Gruppen in langen, geraden Ketten bestehen, die der allgemeinen Strukturformel



entsprechen und in denen die asymmetrischen Kohlen-

Verfahren zur Polymerisation von Olefinen zu linearen, im wesentlichen unverzweigten hochmolekularen Polymerisaten

Anmelder:

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand (Italien), und Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler, Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Vertreter:

Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Dr.-Ing. K. Schönwald, Dipl.-Chem. Dr. phil. H. Siebeneicher und Dr.-Ing. Th. Meyer, Patentanwälte, Köln 1, Deichmannhaus

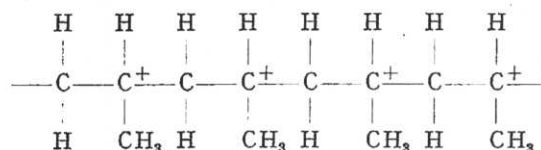
Beanspruchte Priorität:

Italien vom 8. Juni und 27. Juli 1954

Giulio Natta, Piero Pino und Dr. Giorgio, Mazzanti, Mailand (Italien), sind als Erfinder genannt worden

2

stoffatome der Hauptkette (C +) mindestens für lange Strecken des Moleküls dieselbe sterische Konfiguration haben, so daß die Polymerisate eine bedeutende Neigung zur Kristallisation aufweisen (isotaktische Polyolefine), und andererseits in der Hauptsache aus amorphen, linearen, im wesentlichen unverzweigten Polymeren von Olefinen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mehr als 2000, in denen die asymmetrischen Kohlenstoffatome der beiden sterischen Konfigurationen eine statistische Verteilung entlang der Hauptkette haben (ataktische Polyolefine). Im Falle der Propylenpolymeren enthalten diese Gemische neben den amorphen, linearen, im wesentlichen unverzweigten Polymeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mehr als 2000 (ataktische Polymere) feste Polypropylene mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mehr als 20 000, bestehend aus Makromolekülen mit einer regelmäßigen Reihenfolge von CH_2 -Gruppen und $CH - CH_2$ -Gruppen in langen, geraden Ketten, die der allgemeinen Strukturformel



entsprechen, in der die asymmetrischen Kohlenstoffatome der Hauptkette (C+) mindestens für lange Strecken des Moleküls dieselbe sterische Konfiguration haben, so daß die Polymeren eine bedeutende Neigung zur Kristallisation aufweisen (isotaktische Polymere).

Die angegebenen Molekulargewichte beruhen auf Messungen der spezifischen Viskosität von Lösungen, die 0,1 g Polymerisat in 100 g Tetrahydronaphthalin enthielten, und auf der daraus errechneten Grenzviskosität. Unter spezifischer Viskosität versteht man die Differenz zwischen der Viskosität der Lösung und der Viskosität des Lösungsmittels, dividiert durch die Viskosität des Lösungsmittels; unter Grenzviskosität die Grenze des Verhältnisses zwischen spezifischer Viskosität und Konzentration für Konzentrationen, die gegen Null konvergieren.

Im Schrifttum finden sich keine Angaben über Propylenpolymere, die bei der Röntgenstrahlenanalyse bei gewöhnlicher Temperatur kristallin erscheinen. Man hat stets angenommen, daß das Propylen wenig geeignet ist, kristalline Polymere zu geben. Auch andere α -Olefine, die nach der Polymerisation regelmäßige Reihen von asymmetrischen Kohlenstoffatomen enthalten, sind normalerweise nicht fest, auch wenn sie hochmolekular sind, und wenn sie fest sind (Polystyrol), sind sie, soviel bekannt, niemals kristallin. In vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen ist auch angegeben, daß diese Polymeren nicht kristallin sein können wegen der möglichen verschiedenen sterischen Konfigurationen der Kohlenstoffatome der Hauptkette. So heißt es im Buch »Fibres from Synthetic Polymers« von Rowland Hill, Elsevier Publishing Company, 1953, S. 319:

»Die Polymeren, in welchen eines der Wasserstoffatome der Methylengruppe durch eine Methylgruppe substituiert ist, sind in der Regel infolge ihrer stereochemischen Unregelmäßigkeit nicht kristallin; es kommen in unregelmäßiger Weise rechts- und linksdrehende Gruppen vor.«

Bis jetzt ist es niemandem gelungen, Polymere von α -Olefinen herzustellen, in denen die asymmetrischen Kohlenstoffatome der Hauptkette mindestens für lange Strecken des Moleküls dieselbe sterische Konfiguration haben, so daß die Polymere eine bedeutende Neigung zur Kristallisation aufweisen.

Die erfindungsgemäße Herstellung von linearen Polypropylenen und höheren Polyolefinen mit regelmäßiger Kopf-Schwanz-Verkettung hängt von der Aktivität des Katalysators ab.

Nicht alle in den genannten älteren Vorschlägen für die Polymerisation von Äthylen angegebenen Katalysatoren sind für die Polymerisation des Propylens oder höherer α -Olefine oder deren Gemische untereinander sowie gegebenenfalls mit Äthylen und anderen Olefinen geeignet. Nur durch besonders aktive Katalysatoren werden das Propylen und höhere α -Olefine in hochmolekulare, lineare und kristalline Polymerisate mit einer Polymerisationsgeschwindigkeit verwandelt, die von praktischem Interesse ist.

Nach den genannten älteren Vorschlägen werden als Katalysatoren Mischungen von Verbindungen der Metalle der Nebengruppen der IV. bis VI. Gruppe des Periodischen Systems, einschließlich Thorium und Uran, mit organischen Verbindungen des Aluminiums, Zinks und Magnesiums verwendet. Als Verbindungen der Metalle der Nebengruppen der IV. bis VI. Gruppe des Periodischen Systems kommen danach Verbindungen des Titans, Zirkons, Hafniums, Thoriums, Urans, Vanadins, Niobs, Tantals, Chroms, Molybdäns und Wolframs in Frage. Als aktivste haben sich Verbindungen des Titans, insbesondere Titantrihalogenide, z. B. Titantrichlorid,

und die entsprechenden Chrom-, Vanadin- oder Molybdänverbindungen erwiesen. Als metallorganische Verbindungen werden Verbindungen der allgemeinen Formel $R'R''AlR'''$ verwendet, in der R' und R'' Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Alkyle, und R''' einen Kohlenwasserstoffrest, Wasserstoff, Halogen oder eine Alkoxygruppe bedeuten.

Die besten Katalysatoren sind Reaktionsprodukte von Titanverbindungen, insbesondere Titantrichlorid, mit Aluminiumalkylen, insbesondere Aluminiumtriäthyl bzw. Diäthylaluminiumchlorid.

Die für die Herstellung der beschriebenen linearen, im wesentlichen unverzweigten Kopf-Schwanz-Polymerisate von Olefinen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen geeigneten, besonders aktiven Katalysatoren können aus den zuvor genannten Komponenten durch verschiedene Maßnahmen hergestellt werden. So sind Katalysatoren besonders aktiv, die unter Verwendung von Verbindungen der erwähnten Formel $R'R''AlR'''$ erhalten wurden, in der R' und R'' Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Alkyle, und R''' einen Kohlenwasserstoffrest, Wasserstoff oder eine Alkoxygruppe bedeuten, und die beispielsweise dadurch erhalten werden können, daß man einem Aluminiumalkyl Isopropylalkohol zusetzt. Hierbei wendet man zweckmäßig 1 Mol Alkohol auf 1 Mol Aluminiumalkyl an.

Weiterhin werden besonders aktive Katalysatoren dadurch erhalten, daß man eine Lösung der Verbindung eines Metalls der Nebengruppen der IV. bis VI. Gruppe des Periodischen Systems, einschließlich Thorium und Uran, in einem inerten Lösungsmittel mit einer Lösung der Verbindung eines Metalls der II. bis III. Gruppe des Periodischen Systems in einem Lösungsmittel zusammenbringt. Um Polymerisate mit der höchsten Strukturregelmäßigkeit zu erhalten, können zweckmäßig Metallalkyle mit Alkylresten verwendet werden, die mehr als 2 Kohlenstoffatome enthalten, vorzugsweise so viele Kohlenstoffatome wie das zu polymerisierende Olefin, also beispielsweise bei der Polymerisation von Propylen Aluminiumtripropyl.

Verwendet man neben Titantrichlorid als Aluminiumtrialkyl Aluminiumtriäthyl, so findet man einen Teil des Äthylens, der aus dem Katalysator durch Ersatz des Äthylens durch das zu polymerisierende Olefin gebildet wurde, in den Polymerisationsprodukten wieder. Der größte Teil dieses Äthylens ist in den weniger kristallinen Polymerisationsprodukten enthalten, wie aus der Prüfung des Verhältnisses zwischen Methyl- und Methylengruppen in den verschiedenen Fraktionen, die man durch Extraktion des Polymerisationsproduktes mit Lösungsmitteln erhält, mittels Infrarotspektrographie hervorgeht. Das Polymerisationsprodukt hat eine Grenzviskosität von 1,35 cm³/g. Das Produkt liefert gute Fasern nur nach Entfernung der niedermolekularen Fraktionen.

Verwendet man demgegenüber zur Herstellung des Katalysators an Stelle des Triäthylaluminiums eine Alkylaluminiumverbindung mit Alkylgruppen, die die gleiche Zahl Kohlenstoffatome haben wie die zu polymerisierenden Olefine, so erhält man Polymerisate mit der höchsten Strukturregelmäßigkeit, die größere Anteile von Fraktionen mit höherer Grenzviskosität haben.

Einen besonders aktiven Katalysator erhält man, wenn man den Katalysator in Gegenwart eines Olefins, vorzugsweise des zu polymerisierenden Olefins, insbesondere in hoher Konzentration, in flüssiger Phase herstellt.

Bei dieser Herstellung ist es zweckmäßig, bei einer Temperatur von z. B. 50 bis 100°C zu arbeiten. Bei Verwendung von flüssigen Olefinen kann man die Aluminium-

alkylverbindung bei Polymerisationstemperatur im flüssigen Olefin lösen und hierauf die Verbindung des Metalls der Nebengruppen der IV. bis VI. Gruppe des Periodischen Systems, z.B. die Titanverbindung, vorzugsweise bei höheren Temperaturen, zusetzen. Dieser Zusatz kann während der Polymerisation erfolgen, indem man Mischung die bzw. Lösung der Titanverbindung in einem inerten Lösungsmittel, oder mit dem zu polymerisierenden Olefin verdünnt, nach und nach in den Polymerisationsapparat einführt. Diese Einführung erfolgt zweckmäßig kontinuierlich, z. B. bei Temperaturen von 60 bis 100°C. Diese Arbeitsweise ist besonders dann zweckmäßig, wenn die Reaktion überaus lebhaft und mit einer bedeutenden Temperatursteigerung verbunden ist. Durch den kontinuierlichen Zusatz der Lösung der Titanverbindung in kleinen Mengen läßt sich die Polymerisationstemperatur gut beherrschen.

Für die Herstellungsweise der Katalysatoren wird hier kein Schutz begehrt.

Die Aktivität dieser Katalysatoren in der Polymerisation der höheren Olefine zu Polymerisaten regelmäßiger Struktur dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Olefin sich in die Bindung zwischen einem mehrwertigen Metall und einem Kohlenstoffatom der wachsenden Kette einschleibt, indem es sich nicht bloß infolge der Polarisierung der Doppelbindung, sondern auch aus sterischen Gründen orientiert, die der besonderen Gestaltung des komplexen Katalysators und der wachsenden Kette zuzuschreiben sind.

Man kann annehmen, daß die Vinylgruppe der α -Olefine von dem festen Katalysator oder von dem anorganischen Teil des komplexen Katalysators adsorbiert wird, wobei sie die Reaktion zwischen dem Kohlenstoffatom der CHR-Gruppe des α -Olefins und der CH_2 -Endgruppe einer wachsenden alkyllischen Kette, die an das mehrwertige Metall des Katalysators gebunden ist, orientiert.

Bei Ausführung des Verfahrens der Erfindung unter Herstellung des Katalysators in Gegenwart des zu polymerisierenden Olefins werden überraschenderweise die α -Olefine selektiv polymerisiert. Geht man von einer Mischung von α -Olefinen mit Olefinen, die keine Vinylgruppe besitzen, aus, so erhält man bei der Polymerisation Makromoleküle mit einer regelmäßigen Reihenfolge von CH_2 -Gruppen und CHR-Gruppen in langen, geraden Ketten, in denen die asymmetrischen Kohlenstoffatome der Hauptkette mindestens für lange Strecken des Moleküls dieselbe sterische Konfiguration haben und daher bloß von den α -Olefinen stammen können. Verwendet man z.B. als Ausgangsstoff eine Mischung von 1-Buten und 2-Buten, so unterscheidet sich der kristalline Teil des erhaltenen Polymers nicht von dem, den man durch Polymerisation des reinen 1-Butens nach dem gleichen Verfahren erhält, während der übrigbleibende Teil der monomeren Mischung an 2-Buten wesentlich reicher als der Ausgangsstoff ist.

Im allgemeinen verläuft die Polymerisation der Äthylenhomologen langsamer und schwieriger als die des Äthylens. Geringe Mengen von Äthylen, die in dem Propylen vorliegen, stören die Polymerisation nicht.

Verwendet man in den Beispielen 2, 3 und 4 Propylen mit einem Gehalt von 5% Äthylen, so stellt man fest, daß die bei der Polymerisation nicht umgesetzten Gase an Äthylen verarmt sind. Die Eigenschaften der Endprodukte sind jedoch nur unwesentlich verändert. Röntgenuntersuchungen ergaben, daß die Produkte die typische Polypropylenstruktur besaßen, sogar wenn sie von einer größeren Menge amorpher Substanzen begleitet waren, als die aus äthylenfreiem Propylen hergestellten Polymerisate. Die Polymerisationstemperatur liegt zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise über 50°C.

Die Polymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren liefert auch bei relativ hohen Temperaturen und hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten Produkte mit hohem Molekulargewicht und unterscheidet sich darin wesentlich von den bekannten Polymerisationsverfahren für asymmetrische Olefine, die als Katalysatoren freie Radikale verwenden.

Der Polymerisationsdruck beträgt normalerweise 1 bis 30 Atmosphären, obwohl man auch im Vakuum arbeiten kann. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

In der Regel empfiehlt es sich, die Olefine in der flüssigen Phase zu polymerisieren, d. h. entweder die flüssigen Olefine als solche oder in Lösung mit indifferenten Lösungsmitteln zu benutzen.

Die erhaltenen Polymerisationsprodukte werden mit Wasser oder Alkohol behandelt, um die metallorganischen Verbindungen zu zersetzen, und anschließend gegebenenfalls mit Säuren gewaschen, um die bei der Zersetzung entstandenen Metallverbindungen aufzulösen. Die erhaltenen Polymerisationsprodukte, die Gemische von Polymeren verschiedener sterischer Struktur und verschiedenen Molekulargewichtes darstellen, können durch Lösungsmittel in Fraktionen getrennt werden, die Polymere verschiedener Struktur und verschiedenen hohen Molekulargewichtes enthalten. Zur Trennung werden Lösungsmittel verwendet, die die hochkristallinen Polymeren nicht aufquellen und Siedepunkte unter 150°C haben. Als solche kommen Aceton, aliphatische Äther, paraffinische Kohlenwasserstoffe, z. B. n-Heptan, iso-Octan, leichte Benzine nichtaromatischen Typs oder Chlorkohlenwasserstoffe, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, in Frage. Meistens ist es zweckmäßig, vor der Trennung der mindestens teilweise kristallinen Polymeren die amorphen Anteile der Polymerisationsprodukte mit Lösungsmitteln zu beseitigen, die die höheren kristallinen Anteile nicht in stärkerem Maße quellen, z. B. mit Äthyläther, Isopropyläther oder Tetrahydrofuran.

Als Beispiel für eine solche Fraktionierung sei folgende Arbeitsweise geschildert, mit der Polymerisate des Propylens oder Mischpolymerisate des Äthylens und Propylens mit hohem Propylengehalt aufgearbeitet werden können.

Die so erhaltenen Polymerisationsprodukte werden zunächst mit siedendem Äther behandelt. Aus dem Ätherauszug erhält man Polypropylene, die ein Molekulargewicht von mehr als 2000 bis etwa 45 000 und eine spezifische Viskosität unter 0,12 (für Lösungen von 0,1 g Polypropylen in 100 cm³ Tetrahydronaphthalin bei Raumtemperatur) haben. Diese Polypropylene sind nicht oder nur wenig kristallin, und die hochmolekularen Anteile haben viskos-elastische Eigenschaften vom Typ eines nicht vulkanisierten Elastomers. Ein Teil des Produktes mit einer spezifischen Viskosität von 0,106 erscheint bei der Röntgenstrahlenanalyse vollkommen amorph. Er wird erst bei 135°C leichtflüssig und hat eine Dichte unter 0,90.

Die nachfolgende Extraktion erfolgt mit siedendem n-Heptan und führt zu Produkten, die ein Molekulargewicht von etwa 45 000 bis etwa 100 000, eine spezifische Viskosität über 0,12 bis 0,20 haben und teilweise kristallin sind. Eine Fraktion mit einer spezifischen Viskosität von 0,121 bis 0,128 hat ein durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 45 000 und 55 000, schmilzt bei 150°C und erscheint bei der Röntgenstrahlenanalyse zum großen Teil kristallin. Die Kristallinität bleibt bis über 100°C erhalten, um erst über 150°C vollkommen zu verschwinden. Bei Temperaturen, bei denen ein Teil der Kristallinität verschwunden ist, verhalten sich diese Produkte wie Elastomere. Erst bei noch höheren Tem-

peraturen verflüssigen sie sich zu sehr viskosen Lösungen.

Nach der n-Heptanextraktion bleiben Produkte zurück, die ein Molekulargewicht über 100 000, eine spezifische Viskosität über 0,20, Schmelzpunkte über 160°C und eine hohe Kristallinität haben. Die Kristallinität bleibt bis ungefähr 150°C erhalten. Bei Erreichung dieser Temperatur gehen die Polymerisate nicht direkt vom festen Zustand in den flüssigen über, sondern behalten in einem verhältnismäßig weiten Temperaturbereich die Eigenschaften einer amorphen, plastischen Masse.

Diese hochmolekularen, hochkristallinen Propylenpolymerisate haben spezifische Gewichte zwischen 0,90 und 0,97. Die Produkte mit der höchsten Dichte haben das höchste Molekulargewicht und sind vollkommen kristallin. Die Anwesenheit von amorphen Teilen mit niedrigem Molekulargewicht erniedrigt den Schmelzpunkt und die Dichte der Produkte.

Die intensivsten und bedeutendsten Röntgenstrahlenbeugungen der kristallinen Polypropylene entsprechen Gitterabständen von 6,2, 5,2 und 4,7 Å (ein Zehnmillionstel eines Millimeters) zwischen zur Kettenachse parallelen Gitterebenen und von 4,1 Å zwischen nicht zur Achse parallelen Ebenen.

Die kristallinen Polypropylene sind nicht spröde wie die kristallinen Polyäthylene und zeigen diesen gegenüber eine höhere Elastizität, die wahrscheinlich ihrer spiralförmigen Struktur zuzuschreiben ist. Andererseits sind die kristallinen Polypropylene von den nach bekannten Methoden herstellbaren Polyisobutylenen, die ebenfalls eine lineare, spiralförmige Kette haben, verschieden. Die bekannten Polyisobutylen besitzen jedoch kautschukartige Eigenschaften, und deren Identitätsperiode längs der Kette ist gegenüber der Identitätsperiode der erfindungsgemäßen Polypropylene verschieden.

Die geschilderten Eigenschaften der kristallinen Polypropylene bleiben erhalten, wenn kleine Änderungen in der Struktur dadurch erfolgen, daß kleine Mengen anderer Vinylkohlenwasserstoffe in die Polypropylene eingeführt werden, oder wenn Äthylen mitpolymerisiert wird.

Auch Polymere von α -Olefinen des $\text{CH}_2 - \text{CHR}$ -Typs mit mehr Kohlenstoffatomen als Propylen, die erfindungsgemäß gewonnen werden, können kristalline Produkte liefern. Mit zunehmender Länge des Radikals R wird die Übergangstemperatur vom kristallinen in den amorphen Zustand niedriger. Lediglich das Polypropylen bildet gegenüber dem Polyäthylen eine Ausnahme, indem es bei höheren Temperaturen kristallin bleibt. Bei Polybuten-1 ist die Temperatur, bei der die kristalline Struktur verschwindet, niedriger als die entsprechende Temperatur bei Polypropylen.

Beim Vergleich mit Polyäthylenen weist das Polypropylen in gestrecktem Zustand eine bedeutend größere reversible Elastizität auf. Mit Zunahme der Kohlenstoffzahl des aliphatischen Radikals R neigt das Polymerisat, obwohl es eine bedeutende Regelmäßigkeit der Konstitution hat, immer mehr dazu, ein Elastomeres zu werden, dessen Moleküle bei der Streckung immer mehr dazu neigen, sich parallel zu orientieren und eine kristalline Struktur anzunehmen. Das Polyhexen weist z. B. die Eigenschaften eines nicht vulkanisierten Elastomers und eine hohe Elastizität auf. Wenn es durch Dehnung verformt wird, weist es sehr starke Verlängerungen auf. Wenn es durch Ziehen rasch verlängert wird, zeigt es eine größere Zugfestigkeit.

Besonderes Interesse bietet das Polymerisat, das erfindungsgemäß aus Styrol gewonnen wird, da es ebenfalls Makromoleküle von regelmäßiger Struktur aufweist, in der die asymmetrischen Kohlenstoffatome mindestens

für lange Strecken des Moleküls dieselbe sterische Konfiguration haben. Diese festen Polymeren des Styrols sind kristallin und weisen eine sehr viel höhere Schmelztemperatur und ein viel höheres spezifisches Gewicht als die bisher bekannten Styrolpolymerisate auf.

Die besonderen mechanischen, elastischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Polyolefine ermöglichen ihre vorteilhafte Anwendung, z. B. als plastische Massen, zur Erzeugung von elektrischen Kabeln und von elektrischem Isoliermaterial, zur Herstellung von Seilen, die auf dem Wasser schwimmen, usw.

Das Polypropylen und das Polybutylen weisen im orientierten Zustand außergewöhnliche Werte der Schlagzähigkeit auf. Die Polymerisate und Mischpolymerisate der aliphatischen α -Olefine, die höher als Buten-1 sind, sind besonders zur Anwendung als Elastomere geeignet. Die Polymerisate der α -Olefine mit starker Neigung zur Kristallisation, vor allem bei dem durch mechanische Behandlung orientierten Produkten, sind von besonderem Interesse für die Erzeugung von Fasern. Hierbei ist es wichtig, daß auch hochmolekulare Mischpolymerisate der α -Olefine mit kleinen Mengen eines anderen Olefins noch eine gewisse Kristallinität und Eigenschaften vom Typ des α -Olefinpolymeren aufweisen.

Die erfindungsgemäß hergestellten hochmolekularen Polypropylene lassen sich schon bei niedrigeren Temperaturen als jener, bei welcher die kristalline Struktur vollkommen verschwindet, erst recht bei Temperaturen über 150°C, leicht nach den für Kunstharze bekannten Methoden, z. B. durch Pressen oder Strangpressen, und oberhalb 165°C durch Spritzen oder Spinnen verarbeiten.

So sind die hochmolekularen Polypropylene oberhalb des Temperaturintervalls von 130 bis 150°C zu Blättern preßbar, wobei man durchsichtige Folien erhält, wenn das Produkt gut gereinigt ist. Diese Blättchen können kalt bis 700%, warm noch weiter gestreckt werden. Die Bruchbelastung, bezogen auf den Querschnitt der gestreckten Probe, kann Werte über 30 kg/mm² übersteigen und noch höher sein, wenn das Produkt zu feinen Fäden ausgezogen wird. Die gestreckten Fäden haben ein seidenartiges Aussehen und hochwertige mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Bruchbelastung und eine hohe Bruchdehnung. Sie sind zur Herstellung von Textilfasern besonders geeignet. Die Polypropylenfolien sind von großem Interesse für alle Anwendungen, bei denen bessere mechanische Eigenschaften als die des gewöhnlichen Polyäthylens erforderlich sind, vor allem für die Herstellung von elastischen, biegsamen Materialien.

Verspinn man die hochmolekularen, hochkristallinen Polypropylene, so erhält man Fäden, die sich kalt strecken lassen, hervorragende mechanische Eigenschaften aufweisen und auch auf dem Textilgebiet verwendet werden können.

Auch das Polybuten-1 hat die Eigenschaft, leicht spinnbar zu sein und in der Kälte streckbare Fäden mit guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere hoher Biogsamkeit, sehr hoher Zugfestigkeit und elastischer Dehnbarkeit und hoher Elastizität sowie guter Isoliereigenschaften zu liefern.

Die Verwendung der Polymerisate zur Herstellung der geschilderten geformten Erzeugnisse, wie Folien, Fasern und Fäden, und der erhaltenen Erzeugnisse wird hier nicht beansprucht.

Beispiel 1

In eine Lösung von 11,4 g Triäthylaluminium in 150 ccm Leichtbenzin wurden 1,8 g TiCl_4 gelöst in 50 ccm wasserfreiem Leichtbenzin (Siedepunkt 98°C), bei wenig unter Zimmertemperatur liegenden Temperaturen (5 bis 10°C)

eingetropt. Die Lösung wurde dann auf 500 ccm verdünnt und in einen beweglichen Autoklav aus nichtrostendem Stahl mit einer Kapazität von etwa 2 l eingeführt, der vorher vollständig getrocknet und evakuiert worden war. In den Autoklav wurden dann 190 g flüssiges, sorgfältig getrocknetes Propylen eingepumpt und der Autoklav unter Bewegung auf etwa 55 bis 60°C erwärmt. Nach einem Druckabfall von etwa 10 auf 2 Atm. wurden weitere 160 g Propylen zugesetzt. Der Druck fällt dann mit langsamerer Geschwindigkeit ab, und nach etwa 20 Stunden, wenn kein weiterer Druckabfall mehr festzustellen war, wurden die nicht umgesetzten Gase aus dem Autoklav abgelassen. Diese Gase bestanden im wesentlichen aus Propylen (72,5 l) mit einem geringen Gehalt an Äthylen (0,2 l), das wahrscheinlich durch die Katalysatorzerersetzung entstanden ist. Um den Katalysator zu zersetzen, wurden dann 95 g Methanol in den Autoklav eingepumpt. Es entwickelten sich 5,7 l Gas, das zu mehr als 50% aus Propylen besteht. Die als Reaktionsprodukt erhaltene feste Masse wurde mit Leichtbenzin und Methanol aufgenommen und dann extrahiert.

Um die bei der Katalysatorzerersetzung entstehenden anorganischen Verbindungen zu entfernen, suspendiert man das Polymerisat in Diisopropyläther und erwärmt die Suspension unter starkem Rühren, während man gasförmiges HCl in Blasenform hindurchleitet. Nach 4 Stunden gibt man zu der Suspension eine geringe Menge Methanol, um etwa gelöstes Polymeres auszufällen. Das Polymere wird filtriert und abgetrennt. Es wird unter verringertem Druck bei 100°C getrocknet und dabei 180 g Polymerisat mit einem Aschegehalt von 0,22% erhalten. Das erhaltene Polypropylen ist eine weiße, schwammige, feste Masse, die bei 140°C ein durchsichtiges, gummiähnliches Aussehen besitzt und erst über 155°C schmilzt. Röntgenstrahlendiagramme zeigten, daß amorphe und kristalline Anteile in dem Reaktionsprodukt vorlagen.

Aus der nach der Destillation abfiltrierten Flüssigkeit wurden einige Gramm eines sehr viskosen Öles gewonnen.

Das erhaltene feste Polymer wird durch Heißextraktion mit Lösungsmitteln in einem Extraktor fraktioniert und die Extraktion mit jedem Lösungsmittel fortgesetzt, bis das filtrierte Lösungsmittel keine merkbaren Anteile an extrahiertem Polymeren enthielt.

Die extrahierten Fraktionen wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels unter Vakuum in der Wärme isoliert. Es wurden nacheinander folgende Lösungsmittel verwendet: Aceton, Diäthyläther, n-Heptan.

Der Acetonextrakt besteht aus öligen Produkten mit niedrigem Molekulargewicht und entspricht 2,8% des festen Polymeren. Der 39% des festen Polymeren entsprechende Ätherextrakt besteht aus einem gummiartigen festen Produkt, das in Lösungen von Tetrahydronaphthalin bei 135°C eine Grenzviskosität von 1 (ausgedrückt in 100 ccm/g) besitzt. Der erhaltene Ätherextrakt wurde mit Röntgenstrahlen untersucht und für amorph befunden.

Der 19,9% des festen Polymeren entsprechende Heptanextrakt besteht aus einem festen Produkt, das bei Röntgenuntersuchung teilweise kristallin gefunden wurde (etwa 50%) und in Lösungen von Tetrahydronaphthalin bei 135°C eine Grenzviskosität von 1,2 besaß. Der Rückstand der Heptanextraktion besteht aus einer pulverförmigen festen Masse, die bei etwa 170°C weich wird und vollständig kristallin ist, wie Röntgendiagramme zeigten. Die Grenzviskosität dieser Fraktion beträgt 3,33.

Der in den drei Lösungsmitteln unlösliche Rückstand hat ein spezifisches Gewicht von etwa 0,92 und eine in einer Tetrahydronaphthalinlösung bestimmte Grenz-

viskosität von 3,33 (100 ccm/g). Eine 1%ige Lösung in Tetrahydronaphthalin besaß eine spezifische Viskosität von 0,374. Dieser Rückstand fängt bei 120°C an, sich zu verändern, verliert bei etwa 150°C seine Kristallinität und wird bei 170°C vollständig in eine transparente, stark viskose Masse umgewandelt.

Beim Formen in einer Flachpresse bei 140 bis 150°C erhält man Platten, die, wie Röntgenuntersuchungen ergaben, kristallin sind, eine 700%ige Dehnung sowie eine Bruchdehnung von 350 kg/cm², bezogen auf den Originalschnitt, besitzen. Das Produkt kann warm verpreßt werden und ist bei Warm- oder Kaltverstreckung stark kristallin und besitzt eine äußerst hohe Bruchfestigkeit. Ein kaltverstreckter Faden mit einem Durchmesser von 0,3 mm besitzt beispielsweise nach dem Verstrecken eine Bruchfestigkeit von 32 kg/mm² und eine Dehnung von 40%.

Ähnliche Eigenschaften, wie vorstehend beschrieben, je doch mit geringerer Zerreißfestigkeit, weist der Rückstand der Ätherextraktion auf, dessen Eigenschaften zwischen denen des n-Heptanextraktes und denen des n-Heptanrückstandes liegen.

Beispiel 2

Die Polymerisation wurde wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben, jedoch in der Kälte (bei 20°C) durchgeführt. In den Autoklav wurden 167 g Propylen eingeführt. Es bildeten sich Drücke von 3,9 bis 3,6 Atm. aus. Die Polymerisation verläuft langsamer und weniger vollständig. Es werden insgesamt 32 g Polymerisat erhalten, davon 21 g festes Polymerisat.

Das erhaltene feste Polymerisat wurde extrahiert und mit Aceton in der Wärme 7%, mit Äther 40,5% und 28% mit Heptan ausgezogen. Nach dem Extrahieren verbleiben 24% des Polymeren als Rückstand.

Die bei der Extraktion erhaltenen Fraktionen besaßen ähnliche Eigenschaften, wie die im vorhergehenden Beispiel beschrieben.

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß 270 g Propylen auf einmal eingeführt wurden. Die Temperatur wurde zwischen 60 und 70°C gehalten. Der Autoklav wurde in Bewegung gehalten, bis der Druck von 50 auf etwa 11 Atm. abgefallen war. Die abgelassenen Gase enthielten 97,4 l Propylen und 0,4 l Äthylen. Während der Zersetzung des Katalysators, die, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt wurde, wurden 3,5 l Propylen und 0,1 l Äthylen entwickelt. Es wurden 83 g Polymerisat erhalten, das, wie im Beispiel 1 beschrieben, gereinigt wurde.

Der Acetonextrakt aus dem erhaltenen Polymerisat entsprach 7,1% und bestand aus öligen Produkten.

Der Ätherextrakt entsprach 43,9% und bestand aus einer amorphen festen Substanz, die in Tetrahydronaphthalinlösung eine Grenzviskosität von 1 aufwies. Der Heptanextrakt entsprach 17,8% und bestand aus einer teilweise kristallinen, festen Masse mit einer Grenzviskosität von 1,31.

Der nach dem Extrahieren verbleibende Rückstand entsprach 31,2% und bestand aus einer stark kristallinen, festen Masse mit einem ersten Umwandlungspunkt bei etwa 160°C und einer Grenzviskosität in Tetrahydronaphthalin bei 135°C von 3.

Beispiel 4

Zu einer Lösung von 5,7 g Aluminiumtriäthyl in 70 ccm Leichtbenzin wurde 1 g Isopropylalkohol zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde auf 0,5°C gekühlt und 1,8 g in 25 ccm Leichtbenzin gelöstes Titan-tetrachlorid tropfen-

weise zugegeben. Die Lösung wurde dann mit 100 ccm Leichtbenzin verdünnt und der in dieser Weise hergestellte Katalysator in einen 430-ccm-Autoklav übertragen. Es wurden dann 95 g Propylen eingeführt und der Autoklav unter Bewegung auf 65 bis 70°C erwärmt. Nach einem Druckabfall von 24 auf 17 Atm. wurden weitere 21 g Propylen eingeführt. Der Druck stieg auf 28 Atm. an, um dann wieder auf 15 Atm. abzufallen. Die nicht umgesetzten Gase wurden abgelassen und 91 Propylen erhalten. Der Katalysator wurde durch Einführen von Methanol in den Autoklav zersetzt und das aus einer festen Masse bestehende Reaktionsprodukt mit Leichtbenzin und Methanol aufgenommen und dann abgezogen.

Das Polymerisat wurde durch Behandlung mit Äther und Salzsäure in der Wärme gereinigt und dann vollständig mit einer großen Methanolmenge koaguliert. Nach Filtration und Heißtrocknen unter Vakuum wurden 96 g Polymerisat in Form eines festen weißen Produktes erhalten, das durch Heißextraktion mit Lösungsmitteln fraktioniert wurde.

Der Acetonextrakt entsprach 9,30% des gebildeten Polymerisats und bestand aus öligen Produkten mit niederem Molekulargewicht.

Der Ätherextrakt entsprach 43,3% des gebildeten Polymerisats und bestand aus einer gummiartigen amorphen festen Masse, die in Lösungen von Tetrahydronaphthalin bei 135°C eine Grenzviskosität von 0,8 aufwies (entsprechend einem Molekulargewicht von 23000).

Der Heptanextrakt entsprach 18,7% des gebildeten Polymerisats und bestand aus einer teilweise kristallinen festen Masse mit einer Grenzviskosität von 1 (entsprechend einem Molekulargewicht von 32000).

Der Rückstand nach dem Extrahieren entsprach 30,6% des Gesamtpolymerisats und bestand aus einer pulverförmigen, stark kristallinen festen Masse mit einer Grenzviskosität von 2,7 (entsprechend einem Molekulargewicht von 150000).

Beispiel 5

In einen Autoklav aus nichtrostendem Stahl mit einer Kapazität von 2150 ccm wurden 600 ccm Lösungsmittel (eine Mischung von Heptan und Isooctan) eingeführt, das 11,4 g Aluminiumtriäthyl enthielt. Es wurden 325 g Propylen zugegeben und die Mischung auf 60°C erwärmt. Danach wurden 3,6 g Titan-tetrachlorid, gelöst in 50 ccm Lösungsmittel, in den Autoklav gegeben. Die Temperatur stieg spontan innerhalb weniger Minuten bis auf 113°C an und fiel dann langsam ab. Bei einer Temperatur von 80°C wurden 1,8 g Titan-tetrachlorid, gelöst in 50 ccm Leichtbenzin, zugegeben. Dabei wurde ein weiterer geringer Temperaturanstieg beobachtet. Der Autoklav wurde etwa 2 Stunden lang bewegt. Es wurde dann auf 60°C abgekühlt und die verbliebenen Gase abgeblasen.

Der Polymerisationskatalysator wurde durch Einführen von 150 ccm Methanol in den Autoklav zersetzt. Nach einige Minuten langem Rühren wurde das aus einer festen Masse bestehende Reaktionsprodukt, das mit Methanol und Leichtbenzin aufgenommen war, abgezogen. Das Produkt wurde in Äther aufgeschwämmt und mit Salzsäure behandelt, um den größten Teil der anorganischen Substanzen zu entfernen. Anschließend wurde mit Methanol koaguliert und dann filtriert. Es wurden 282 g eines weißen, festen Produktes erhalten, dessen Erweichungspunkt bei etwa 130 bis 140°C liegt. Bezogen auf das eingeführte Propylen, beträgt die Ausbeute an festem Polypropylen 87%, bezogen auf das umgewandelte Propylen, mehr als 95%.

Das erhaltene Polymerisat wurde durch Extraktion mit Lösungsmitteln in der Wärme fraktioniert, indem

nacheinander Aceton, Diäthyläther und n-Heptan verwendet wurden.

Der Acetonextrakt entspricht 40,5% des gebildeten Polymerisats. Er besteht aus einer gummiartigen amorphen, festen Masse und besitzt in einer Lösung von Tetrahydronaphthalin bei 135°C eine Grenzviskosität von 0,49 (entsprechend einem Molekulargewicht von etwa 11000).

Der Heptanextrakt entsprach 24,4% des gebildeten Polymerisats und bestand aus einer teilweise kristallinen festen Masse mit einer Grenzviskosität von 0,64. Der nach den Extraktionen verbleibende Rückstand betrug 27,2% des gebildeten Polymerisats und bestand aus einer pulverförmigen, stark kristallinen, festen Masse mit einem ersten Umwandlungspunkt bei 160°C. Sein Molekulargewicht beträgt auf Grund von Messungen der Grenzviskosität in Lösungen von Tetrahydronaphthalin bei 135°C etwa 78000.

Beispiel 6

In einen 435-ccm-Autoklav wurden 110 ccm Leichtbenzin mit einem Gehalt von 5,7 g Aluminiumtriäthyl und 97 g Propylen eingeführt. Der Autoklav wurde dann auf 62°C erwärmt und 3,6 g in 50 ccm wasserfreiem Benzol gelöstes Chromacetylacetonat zugesetzt. Die Temperatur stieg geringfügig an. 2 Stunden später wurden nochmals 3,6 g Chromacetylacetonat zugesetzt. Der Autoklav wurde weitere 10 Stunden lang bewegt, während die Temperatur zwischen 80 und 90°C gehalten wurde.

Es wurde, wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, weiter verfahren und nur geringe Mengen eines kristallinen, festen Produktes erhalten.

Beispiel 7

15,6 g Aluminiumtripropyl in 530 ccm Leichtbenzin und 275 g Propylen wurden in einen 2150-ccm-Autoklav eingeführt und dieser auf 70°C erwärmt. Anschließend wurden 3,6 g in Leichtbenzin gelöstes Titan-tetrachlorid zugegeben. Die Temperatur stieg spontan auf 95°C an und fiel dann wieder auf 80°C ab. Es wurden dann weitere 1,8 g Titan-tetrachlorid zugegeben. Der Autoklav wurde 4 Stunden lang bewegt, während die Temperatur bei 80°C gehalten wurde. Danach wurde, wie im Beispiel 5 beschrieben, weitergearbeitet und 209 g festes Polymerisat erhalten. Das gereinigte unfraktionierte Polymerisat beginnt bei 140°C zu erweichen. Die Ausbeute betrug 96%, bezogen auf das eingeführte Propylen, und mehr als 95%, bezogen auf das umgewandelte Propylen.

Der Acetonextrakt entsprach 7,1% des gebildeten Polymerisats und bestand aus öligen Produkten mit niederem Molekulargewicht.

Der Ätherextrakt entsprach 32,4% des gebildeten Polymerisats und bestand aus einem gummiartigen amorphen, festen Produkt mit einer Grenzviskosität von 0,9.

Der Heptanextrakt entsprach 19,1% des gebildeten Polymerisats und bestand aus einer teilweise kristallinen, festen Masse mit einer Grenzviskosität von 0,95.

Der nach den Extraktionen verbleibende Rückstand entsprach 41,4% des gebildeten Polymerisats. Er bestand aus einem pulverförmigen festen Produkt stark kristalliner Struktur, wie Röntgendiagramme zeigten, und besaß einen Erweichungspunkt von 180°C.

Die mechanischen Eigenschaften der aus solchen Produkten hergestellten Proben sind, übereinstimmend mit ihrer höheren Viskosität, besser als die der nach dem Verfahren des Beispiels 5 hergestellten Proben.

Beispiel 8

12 g Aluminiumdiäthylmonochlorid in 500 ccm Leichtbenzin und 310 g Propylen wurden in einen 2150-ccm-Autoklav eingeführt, der auf 60° C erwärmt wurde. Danach wurden zwei Portionen von jeweils 3,6 und 1,8 g TiCl_4 in Leichtbenzin gelöst, zugegeben. Die Reaktion verlief wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben.

Das Reaktionsprodukt bestand aus 248 g festem, weißem Polypropylen. Die Ausbeute betrug, bezogen auf das eingesetzte Propylen, 80% und etwa 95%, bezogen auf das umgewandelte Propylen.

Der aus öligen Produkten bestehende Extrakt entsprach 15% des gebildeten Polymerisats.

Der aus einer gummiartigen, amorphen, festen Masse bestehende Ätherextrakt entsprach 44% des gebildeten Polymerisats und besaß eine Grenzviskosität von 0,4.

Der Heptanextrakt entsprach 16,4% des gebildeten Polypropylens. Er bestand aus einer teilweise kristallinen festen Masse mit einer Grenzviskosität von 0,78.

Der nach den Extraktionen verbleibende Rückstand entsprach 14,4% des gebildeten Produktes, besaß eine Grenzviskosität von 1,53 und war stark kristallin, wie Röntgendiagramme bewiesen.

Beispiel 9

Eine Lösung von 11,4 g Aluminiumtriäthyl in 500 ccm Leichtbenzin und 320 g einer Mischung von Propylen und Propan (mit einem Gehalt von 15% Propan) wurden in einen 2150-ccm-Autoklav eingeführt. Die Mischung wurde auf 71° C erwärmt und dann 3,6 g in 50 ccm Leichtbenzin gelöstes Titantetrachlorid zugegeben. Die Temperatur stieg spontan auf 108° C an und fiel dann langsam wieder ab. Nach etwa 1 Stunde wurden 1,8 g in Leichtbenzin gelöstes Titantetrachlorid zugegeben und dabei ein weiterer geringer Temperaturanstieg festgestellt. Etwa 3 Stunden nach der ersten Titantetrachloridzugabe wurde Methanol in den Autoklav eingegeben und die nicht umgesetzten Gase abgelassen. Das wie im Beispiel 5 beschriebene gereinigte Reaktionsprodukt bestand aus 200 g eines festen, weißen Polymerisats. Die Ausbeute betrug 73%, bezogen auf das eingesetzte Propylen, und 93%, bezogen auf das umgewandelte Propylen. Die Eigenschaften des hergestellten Polypropylens waren praktisch identisch mit denen des aus reinem Propylen hergestellten Polymeren.

Beispiel 10

Eine Lösung von 114 g Aluminiumtriäthyl in 500 ccm Leichtbenzin wurde in einen 2150-ccm-Autoklav eingeführt. Es wurden dann 267 g Propylen zugegeben, der Autoklav auf 68° C erwärmt und dann eine Lösung von 6,8 g Isopren in 100 ccm Leichtbenzin in den Autoklav gegeben. Unmittelbar anschließend wurden 3,6 g Titantetrachlorid in 50 ccm Leichtbenzin zugegeben und ein Temperaturanstieg von etwa 10° C festgestellt. Es wurde dann noch zweimal Titantetrachlorid zugegeben. Etwa 6 Stunden nach Beginn der Umsetzung wurde der Katalysator mit 100 g Methanol zersetzt und die Restgase abgelassen. Das erhaltene Polymerisat wurde, wie im Beispiel 5 beschrieben, gereinigt. Es wurden 225 g eines weißen, festen Produktes erhalten, was einer Umwandlung von 82% der Gesamtolefine und -diolefine entsprach. Das Produkt absorbiert Brom. Es besitzt eine geringere Kristallinität als die unter den gleichen Bedingungen aus reinem Propylen allein hergestellten Polymerisate.

Beispiel 11

160 ccm 5,7 g Aluminiumtriäthyl enthaltendes Leichtbenzin und 85 g Buten-1 wurden in einen 435-ccm-Autoklav eingeführt. Der Autoklav wurde auf 81° C

erwärmt und 1,8 g in 35 ccm Leichtbenzin gelöstes Titantetrachlorid zugegeben. Ein spontaner Temperaturanstieg von einigen Graden war festzustellen. Etwa 1 Stunde später wurde nochmals in Leichtbenzin gelöstes Titantetrachlorid zugegeben, wobei die Temperatur spontan um etwa 10° C anstieg. Der Autoklav wurde einige Stunden bei Temperaturen zwischen 90 und 98° C bewegt. Es wurde, wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, weitergearbeitet und 10 g eines weißen, festen Produktes erhalten, das bei 110° C erweicht und kristalline Struktur besitzt, wie Röntgenuntersuchungen zeigten.

Der Rückstand der Ätherextraktion entsprach 46% des gebildeten Polymerisats und besaß eine Grenzviskosität, berechnet nach ähnlichen Messungen, wie sie im Beispiel 5 beschrieben sind, von 1,44 ccm/g.

Beispiel 12

400 ccm 11,4 g Aluminiumtriäthyl enthaltendes Leichtbenzin und 291 g einer Mischung von Buten-2 und Buten-1 (mit einem Gehalt von 70% Buten-1) wurden in einen 2150-ccm-Autoklav eingeführt. Der Autoklav wurde auf 71° C erwärmt und 3,6 g in Leichtbenzin gelöstes Titantetrachlorid zugegeben. Die Temperatur stieg auf 77° C an.

Nach 2 Stunden wurden weitere 3,6 g Titantetrachlorid zugegeben. Der Autoklav wurde einige Stunden bei Temperaturen zwischen 80 und 85° C bewegt. Es wurde, wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, gearbeitet und 86 g eines weißen, festen Produktes erhalten, das ähnliche Eigenschaften besaß, wie das im Beispiel 12 beschriebene Produkt, das bei 125° C erweicht. Aus diesem Produkt erhält man durch Auspressen in einer Spinnanlage unter Stickstoffdruck bei Temperaturen dicht am Erweichungspunkt leicht Fasern. Diese besitzen mechanische Festigkeiten der gleichen Größenordnung wie Fasern aus Polypropylen und eine größere Elastizität.

Das erhaltene rohe Polymerisat wurde durch Wärmeextraktion mit Lösungsmitteln fraktioniert. Der Acetonextrakt entsprach 14% des erhaltenen Polymerisats. Er bestand aus öligen Produkten mit niederem Molekulargewicht.

Der Ätherextrakt entsprach 35,5% des erhaltenen Polymerisats. Er bestand aus einer gummiartigen, amorphen, festen Masse mit einer Grenzviskosität von 0,35 (entsprechend einem Molekulargewicht von etwa 7000).

Der Rückstand der Ätherextraktion läßt sich mit n-Heptan in der Wärme vollständig extrahieren. Er besteht aus einer stark kristallinen, festen Masse mit einem Schmelzpunkt von 125° C und einer Grenzviskosität von 1,02 (entsprechend einem Molekulargewicht von 33 000).

Beispiel 13

25 g Hexen-1, gelöst in 29 g Hexan, mit einem Gehalt an 5,7 g Aluminiumtriäthyl wurden in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß in einer 500-ccm-Flasche erhitzt, die mit einem Rührwerk ausgestattet war. Nach Zugabe von 1,8 g Titantetrachlorid, gelöst in Hexan, wurde die Mischung am Rückflußkühler 5 Stunden lang gekocht. Die erhaltene Lösung wurde nach dem Abkühlen mit Methanol und danach mit verdünnter Salzsäure behandelt und schließlich zur Trockne eingedampft. Das gebildete Polymerisat entsprach einer Umwandlung des verwendeten Hexens von mehr als 50%. Dieses Polymerisat ist in Leichtbenzin und Äther löslich, in Methanol jedoch weniger löslich. Der in Methanol unlösliche Anteil zeigt wesentliche viskos-elastische Eigenschaften.

Beispiel 14

Eine Lösung von 11,4 g Aluminiumtriäthyl in 400 ccm n-Heptan und 250 g monomeres Styrol wurden unter Stickstoff in einen 2150-ccm-Autoklav eingeführt. Der Autoklav wurde auf 68°C erwärmt und bei dieser Temperatur eine Lösung von Titan-tetrachlorid in 50 ccm Heptan unter Stickstoff in den Autoklav eingeführt. Nach 3 Stunden, in denen die Temperatur zwischen 68 und 70°C gehalten wurde, wurde eine Lösung von 3,8 g Titan-tetrachlorid in 50 ccm Heptan in den Autoklav eingespritzt.

6 Stunden nach der ersten Titan-tetrachloridzugabe wurden 100 ccm Methanol in den Autoklav eingepumpt und dann das Reaktionsprodukt abgezogen, das aus einer viskosen Flüssigkeit bestand, die in Suspension ein feines Pulver enthielt.

Die Reaktionsmasse wurde anschließend mit Salzsäure behandelt, um die anorganischen Produkte zu lösen. Durch Zugabe eines großen Anteils Methanol koaguliert ein Polymerisat, das abfiltriert und mit Aceton behandelt wird, das durch die Gegenwart von Salzsäure sauer reagiert. Auf diese Weise wurden das amorphe Polystyrol und die unter Umständen noch vorliegenden anorganischen Verunreinigungen in Lösung gebracht.

Der nach der Behandlung mit Aceton verbleibende Rückstand wurde im Vakuum in der Wärme getrocknet. Es wurden 30 g Polystyrol als weißes Pulver erhalten, das bei Röntgenuntersuchungen eine stark kristalline Struktur zeigte.

Das gebildete kristalline Polystyrol besaß ein Molekulargewicht von etwa 2 800 000 (berechnet auf Grund von Viskositätsmessungen in Benzol bei 25°C), eine Dichte von 1,08 und einen ersten Umwandlungspunkt bei über 210°C.

Die bei der Reinigung und Polymerisation verwendeten Lösungsmittel wurden anschließend im Vakuum in der Wärme auf ein kleines Volumen eingeeengt und schließlich mit Methanol behandelt. Das amorphe Polymerisat wurde dadurch ausgefällt, dann durch Filtration abgetrennt und in der Wärme im Vakuum getrocknet. Es wurden 50 g eines festen, amorphen Polymerisats mit einem Molekulargewicht von etwa 10 000 erhalten.

Beispiel 15

91 g Styrol und 11,4 g Aluminiumtriäthyl, gelöst in 500 ccm n-Heptan, wurden in einen 2150-ccm-Autoklav eingeführt. Danach wurden 282 g Propylen zugegeben und der Autoklav auf 62°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden 3,8 g TiCl₄ gelöst in 40 ccm Heptan, unter Stickstoffdruck in den Autoklav eingegeben. Die Temperatur stieg spontan auf 100°C an und fiel dann langsam wieder auf 72°C ab. Man gab dann ein zweites Mal 3,8 g TiCl₄ in 40 ccm Heptan zu. 6 Stunden nach Beginn des Versuchs wurden die nicht umgesetzten Gase abgelassen und 24 l Propylen wiedergewonnen. Es wurde dann Methanol in den Autoklav eingepumpt und das gebildete Polymerisat in üblicher Weise gereinigt. Man erhielt 299 g eines festen weißen Polymerisats, das mit siedendem Aceton, Äthyläther und n-Heptan nacheinander fraktioniert extrahiert wurde. Der Acetonextrakt entsprach 14,6% des insgesamt erhaltenen Polymerisats und bestand aus öligen Produkten mit niedrigem Molekulargewicht. Der Ätherextrakt betrug 32,8% des gesamten gebildeten Polymerisats und bestand aus einem festen, amorphen Produkt von gummiartigem Aussehen.

Der n-Heptanextrakt entsprach 19,8% des Gesamtpolymerisats und bestand aus einer festen Masse, die bei 90°C plastisch wird. Der Extraktionsrückstand entsprach 32,8% des gesamten erhaltenen Polymerisats und bestand

aus einer pulverförmigen festen Masse. Die Röntgenanalyse ergab einen Gehalt an kristallinem Polypropylen.

Das UV-Spektrum der durch Extraktion mit Äther und n-Heptan erhaltenen Fraktionen zeigte die Gegenwart aromatischer Ringe an. Die Äther- und n-Heptanextrakte enthalten demzufolge ein Mischpolymerisat aus Propylen und Styrol.

Beispiel 16

Eine Lösung von 8,2 g Zinkdiäthyl in 100 ccm n-Heptan wurde unter Stickstoff in einen 435-ccm-Autoklav eingeführt. 115 g Propylen wurden zugesetzt und der Autoklav in Bewegung gesetzt und auf 62°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde dann eine Lösung von 3,8 g Titan-tetrachlorid in 20 ccm n-Heptan zugesetzt.

Der Autoklav wurde bei einer Temperatur zwischen 60 und 70°C ungefähr 10 Stunden in Bewegung gehalten. Anschließend wurden die nicht umgesetzten Gase abgelassen, Methanol in den Autoklav eingepumpt und das Reaktionsprodukt abgezogen. Die Reinigung wurde in üblicher Weise durchgeführt und das Polymerisat mit Methanol koaguliert.

Nach Filtration und Heißtrocknung unter Vakuum erhielt man 16 g Polymerisat, das durch Heißextraktion mit Lösungsmitteln fraktioniert wurde.

Der Azetonextrakt entsprach 41% des gebildeten Polymerisats und bestand aus öligen Produkten mit niedrigerem Molekulargewicht.

Der Ätherextrakt entsprach 20% des gebildeten Polymerisats und bestand aus einem amorphen festen Produkt, mit einer Grenzviskosität von 0,23.

Der Heptanextrakt entsprach 20% des gebildeten Polymerisats und bestand aus einer teilweise kristallinen festen Masse mit einer Grenzviskosität von 0,41.

Der Rückstand nach der Extraktion entsprach 19,45% des Gesamtpolymerisats und bestand aus einer stark kristallinen Masse mit einer Grenzviskosität von 1,22.

Beispiel 17

Eine Lösung von 12,9 g Aluminiumtriphenyl in 250 ccm wasserfreiem Benzol und 235 g einer Propan-Propylen-Mischung, die 91% Propylen enthielt, werden in einen mit Stickstoff gefüllten Autoklav mit einem Rauminhalt von 2080 ccm eingeführt.

Nach Erhitzen auf 95°C wird eine Lösung von 3,8 g Titan-tetrachlorid in 40 ccm Benzol in den Autoklav eingespritzt. Die Temperatur steigt spontan auf 100°C. Der Autoklav wird bei dieser Temperatur einige Stunden in Bewegung gehalten. Das Reaktionsprodukt wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Man isoliert 159 g eines Polymerisats, das bei der fraktionierten Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln folgende Ergebnisse liefert:

	% der Gesamtmenge	Grenzviskosität in Tetralin bei 135°C	Bemerkungen
Azetonextrakt ...	6,15	—	ölige, niedrigmolekulare Polymere
Ätherextrakt ...	53,75	0,565	amorph fest
Heptanextrakt ..	17,80	1,02	zu 50% kristallin
Extraktionsrückstand	22,30	2,76	hochkristallin

Das rohe Polymerisat hat demnach eine Kristallinität von etwa 31% in Übereinstimmung mit Messungen

durch Röntgenstrahlen. Die Infrarotspektren von Folien, die aus dem Ätherextrakt und aus dem Heptanextrakt hergestellt wurden, zeigen die Anwesenheit von monosubstituierten Phenylgruppen in den Polymeren an.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von linearen, im wesentlichen unverzweigten Kopf-Schwanz-Polymerisaten mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mehr als 10 000, ausgehend von α -Olefinen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel $R-CH=CH_2$, worin R einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest bedeutet, sowie deren Mischungen untereinander und auch mit Äthylen oder anderen Olefinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Olefine bei 20 bis 120°C in Gegenwart von Katalysatoren polymerisiert werden, die aus einer Mischung von Verbindungen der Metalle der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodischen Systems mit metallorganischen Verbindungen von Metallen der II. und III. Gruppe des Periodischen Systems entstanden sind, wobei jede der beiden Komponenten in Form einer Lösung oder in Form einer feinverteilten Mischung in einem inerten Lösungsmittel anzuwenden ist, bei Verwendung von metallorganischen Verbindungen des Aluminiums, Magnesiums oder Zinks jedoch auch ohne Lösungsmittel, und anschließend aus den erhaltenen Polymerisaten die ein Molekulargewicht unter 10 000 aufweisenden Anteile durch Lösungsmittelextraktion abgetrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als metallorganische Verbindungen Verbindungen der allgemeinen Formel $AlR'R''R'''$ verwendet werden, in der R' und R'' Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Alkyle, und R''' einen Kohlenwasserstoffrest, Wasserstoff, Halogen oder eine Alkoxygruppe bedeuten.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Reaktionsprodukte von Aluminiumalkylen, insbesondere Aluminiumtriäthyl, mit Titanverbindungen, insbesondere Titan-tetrachlorid, verwendet werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei erhöhten Drücken bis 30 atü gearbeitet wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines flüssigen Olefins, vorzugsweise des zu polymerisierenden Olefins selbst, oder in dessen Lösung in einem inerten Lösungsmittel arbeitet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Gegenwart eines Olefins, vorzugsweise des zu polymerisierenden Olefins, insbesondere in hoher Konzentration, hergestellt wurde.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bzw. Lösung der Verbindung des Metalls der Nebengruppen der IV. bis VI. Gruppe des Periodischen Systems während der Polymerisation nach und nach, vorzugsweise kontinuierlich, zugeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von Olefingemischen des Typs $CH_2=CHR$ und $CHR'=CHR''$, wobei R, R' und R'' gleiche oder ungleiche Alkylreste bedeuten, ausgeht und durch die selektive Wirkung der Polymerisationskatalysatoren nur das α -Olefin polymerisiert.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Polymerisatgemische nach Zersetzung der metallorganischen Verbindungen durch Extraktion mit Aceton, aliphatischen Äthern, flüssigen paraffinischen Kohlenwasserstoffen und leichten Benzinen nichtaromatischen Typs oder Chlorkohlenwasserstoffen in Fraktionen verschiedener sterischer Struktur trennt.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Propylenpolymerisate entweder mit Äthyläther, Isopropyläther oder Tetrahydrofuran und anschließend mit siedendem n-Heptan oder mit siedendem n-Heptan direkt extrahiert und als Rückstand Propylenpolymerisate mit einem Molekulargewicht über 20 000 und regelmäßiger sterischer Struktur gewinnt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschriften Nr. 912 021, 906 268, 883 350;
USA.-Patentschriften Nr. 2 567 109, 2 220 930.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung sind zwei Prioritätsbelege ausgelegt worden.