



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 22 111 B4 2007.03.01**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 22 111.8**
(22) Anmeldetag: **08.05.2001**
(43) Offenlegungstag: **28.11.2002**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **01.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 4/658 (2006.01)**
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 4/655 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Ticon GmbH, 65451 Kelsterbach, DE
(72) Erfinder:
Payer, Wolfgang, Dr., 46487 Wesel, DE; Ehlers, Jens, Dr., 46499 Hamminkeln, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
EP 06 45 403 A1
EP 01 07 127 A1
EP 00 68 257 A1
EP 00 05 215 A2

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymeren, sowie ausgewählte Katalysatoren**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Olefin-Homo- oder -Copolymeren durch Polymerisation von mindestens einem Olefin in einem Kohlenwasserstoff oder einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines Molmassereglers, eines Mischkatalysators, und einer die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenwasserstoffes oder des Gemisches von Kohlenwasserstoffen erhöhenden Substanz, die in dem Kohlenwasserstoff oder dem Gemisch von Kohlenwasserstoffen löslich ist oder die mit Komponenten des Mischkatalysators reagiert, wobei der Mischkatalysator durch Umsetzung eines Magnesiumalkoholates mit Titan-IV-halogenid, vorzugsweise mit TiCl_4 , erhältlich ist, Titan in der Wertigkeitsstufe vier und drei enthält sowie eine organische Aluminiumverbindung, und wobei das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) 100:1 bis 1:100 beträgt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und/oder Copolymeren von Olefinen, insbesondere von Ethylen mit hoher Molmasse durch Niederdruckpolymerisation.

Stand der Technik

[0002] Verfahren zur Polymerisation von Olefinen sind bereits vielfach beschrieben und werden großtechnisch in großem Maßstab durchgeführt. Die Herstellung derartiger Polymerer, beispielsweise von Polypropylen oder von Polyethylen, kann mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren erfolgen.

[0003] Für die Herstellung sehr bewährt hat sich die Niederdruckpolymerisation von Olefinen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren, d.h. Mischungen aus Verbindungen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit metallorganischen Verbindungen der I. bis III. Gruppe des Periodensystems. Dabei haben die Titan- sowie die Aluminiumalkyle bzw. die Aluminiumalkyl-halogenide die größte Bedeutung. Nach bewährten Verfahren werden die Ziegler-Natta-Katalysatoren durch Reduktion von Ti(IV)-verbindungen, wie $TiCl_4$, oder Titansäureestern mit aluminiumorganischen Verbindungen hergestellt (DE-C-2 361 508, EP 0 645 403).

[0004] Eine höhere Katalysatoraktivität und damit eine verbesserte Polymerfarbe wird durch die Verwendung von $MgCl_2$ als Trägerkomponente erzielt. In US-A-6,114,271 ist beispielsweise die Umsetzung einer Grignard-Verbindung mit $TiCl_4$ beschrieben.

[0005] Führt man die Polymerisation in Suspension durch, so wird häufig eine Agglomeration der gebildeten Polymerteilchen und ein Absetzen als Belag an den Wänden des Reaktors beobachtet. Derartige Vorgänge sind unerwünscht, da sie den Wärmeübergang und dadurch die Durchsatzleistung beeinträchtigen; zudem können sie zu größeren Agglomeraten weiterwachsen, so daß der Produktaustrag beeinträchtigt wird.

[0006] Es hat daher bereits zahlreiche Versuche gegeben, die Bildung von Polymeragglomeraten zu verhindern.

[0007] Aus der EP-A-0,005,215 ist ein Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymeren bekannt, bei dem die Tendenz zur Agglomeration der Polymerpartikel durch Zusatz eines speziellen Antifoulingmittels verringert wird. Als Antifoulingmittel wird insbesondere das Produkt Stadis 450 vorgeschlagen, welches ein Polysulfon und ein polymeres Polyamin enthält. Derartige Zusammensetzungen sind in US-A-3,917,466 beschrieben.

[0008] In der EP-A-0,107,127 wird vorgeschlagen, die Tendenz zur Agglomeratbildung von Polyolefinpartikeln durch eine Kombination verschiedenster Maßnahmen zu verringern, wie dem Einsatz eines geträgerten Übergangsmetallkatalysators und dem Zusatz einer antistatisch wirkenden Verbindung.

[0009] Aus der EP-A-0,068,257 sind hochaktive Ziegler-Natta-Katalysatoren bekannt. Diese werden durch Umsetzung eines Magnesiumalkoholates mit $TiCl_4$ erhalten. Mit diesen Katalysatoren läßt sich beispielsweise Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht herstellen (nachstehend als „UHMW-PE“ bezeichnet). Der Katalysator wird durch Zusatz einer aluminiumorganischen Verbindung aktiviert. Bei einer Konzentration von 1 mmol Triisobutylaluminium/l wurden in Suspension bei einem Druck von 2,8 MPa und einer Temperatur von 75°C Polyethylenhomopolymer mit einer Molmasse von 2×10^6 g/Mol hergestellt. Das Polymer zeichnet sich durch eine hohe Kerbschlagzähigkeit (nach ISO 11524-2) aus.

[0010] Die Belagbildung an den Wänden des Reaktors stellt verstärkt beim Einsatz hochaktiver Katalysatoren ein Problem dar, insbesondere bei der Herstellung von UHMW-PE. Die Polymerisationsanlage muß dann häufig abgestellt und gereinigt werden.

[0011] Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Polymeragglomeraten wird durch elektrostatische Wechselwirkung beträchtlich erhöht. Dieses Phänomen ist u.a. auch beim Umgang mit von Polymerpulvern bekannt. Aufgrund der Eigenschaft der Polymerpartikel als elektrischer Nichtleiter kommt es in pneumatischen Fördersystemen zu elektrostatischer Aufladung in einer elektrisch nicht leitenden Umgebung, die zu Wandbelägen und schließlich zur Verstopfung führen kann. Bei den Polymerisationsprozessen ist mit einer ähnlichen Erscheinung zu rechnen. Die Polyolefinpartikeln bewegen sich rasch in einem nicht leitenden Medium, wie dem Monomer in Gas- oder flüssiger Phase oder einem aliphatischen Kohlenwasserstoff und laden sich dadurch auf. Als Folge werden Polymeragglomerate und Polymerbeläge auf den Reaktorwandungen beobachtet. Die immobilisierten Polymer-Partikel wachsen zu einem fest anhaftenden Belag auf der Reaktorwand auf, der den

Wärmeübergang signifikant beeinträchtigt. Dieser Belag muß mechanisch aus dem entleerten Reaktor entfernt werden.

[0012] Die Herstellung von Polyolefinen mit hohen Molekulargewichten, insbesondere von UHMW-PE, erfordert eine hohe Reinheit des gesamten Polymerisationssystems. Dadurch werden Nebenreaktionen vermieden, die den Aufbau von Molekülen mit besonders hoher Molmasse verhindern. Dadurch steigt die Katalysatoraktivität an, und die Bildung von Agglomeraten durch sogenannte "hot-spots" wird relevant.

[0013] Aus der EP-A-0,645,403 ist ein Verfahren zur Herstellung von UHMW-PE bekannt, bei dem das Produkt mit Hilfe von ausgewählten und hochaktiven Ziegler-Natta-Katalysatoren im Rührkesselreaktor erhalten wird.

Aufgabenstellung

[0014] Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand nun die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen bereitzustellen, bei dem einerseits hochaktive Katalysatoren zum Einsatz kommen, mit denen Polymere hohen Molekulargewichts hergestellt werden können und gleichzeitig die Belag- und Agglomeratbildung stark vermindert wird.

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Olefin-Homo- oder -Copolymeren durch Polymerisation von mindestens einem Olefin in einem Kohlenwasserstoff oder einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines Molmassereglers, eines Mischkatalysators, und einer die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenwasserstoffes oder des Gemisches von Kohlenwasserstoffen erhöhenden Substanz, die in dem Kohlenwasserstoff oder dem Gemisch von Kohlenwasserstoffen löslich ist oder die mit Komponenten des Mischkatalysators reagiert, wobei der Mischkatalysator durch Umsetzung eines Magnesiumalkoholates mit Titan-IV-halogenid, vorzugsweise mit TiCl_4 , erhältlich ist, Titan in der Wertigkeitsstufe vier und drei enthält sowie eine organische Aluminiumverbindung, und wobei das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:1, beträgt.

[0016] Bei den erfindungsgemäß zu polymerisierenden Olefinen handelt es sich in der Regel um α -Olefine. Beispiele dafür sind Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en und Hex-1-en. Bevorzugt werden Propylen und insbesondere Ethylen. Neben Homopolymeren sind auch Copolymere aus mindestens zwei Olefinen erfasst, beispielsweise Ethylen-Propylen-Copolymere oder Ethylen- bzw. Propylencopolymere mit höheren α -Olefinen, wie Pent-1-en.

[0017] Besonders bevorzugt wird Ethylen eingesetzt und es werden Ethylenhomopolymere mit ultrahohem Molekulargewicht hergestellt. Darunter werden lineare Polyethylene mit viskosimetrisch gemessenen mittleren Molmassen von mindestens 10^5 g/mol verstanden. Die Bestimmung der Molmassen erfolgt aus der Lösungsviskosität nach der Margolies-Gleichung (beschrieben in CZ Chemie Technik 4 (1974) 129ff).

[0018] Aufgrund der besonderen mechanischen Eigenschaften, wie dem hohen Verschleißwiderstand und ausgezeichnetes Zähigkeitsverhalten, nimmt der Werkstoff eine besondere Stellung ein. Er findet vielfältige Verwendung in der Textil-, der chemischen Industrie, sowie dem Maschinen- und Bergbau.

[0019] Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren gestatten die Herstellung von Olefinpolymerpulvern mit einstellbarer Schüttdichte. Vorzugsweise werden Polyolefine mit einer Schüttdichte von 350 bis 550g/l erzeugt.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine Niederdruckpolymerisation in flüssiger Phase dar. Vorzugsweise wird die Polymerisation in Suspension in einer oder mehreren Stufen kontinuierlich oder diskontinuierlich bei Temperaturen von 30 bis 130°C, vorzugsweise 50 bis 90°C, und bei einem Partialdruck des zu polymerisierenden Monomers von weniger als 4,0 MPa, bevorzugt 0,01 bis 2 MPa und besonders bevorzugt 0,05 bis 1,0 MPa ausgeführt.

[0021] Als unter Verfahrensbedingungen inerte Flüssigkeit kann jeder Stoff oder jedes Stoffgemisch mit diesem Eigenschaftsprofil zum Einsatz kommen. Die Flüssigkeit dient als Dispersionsmittel für die gebildeten Polymereteilchen, den Katalysator sowie gegebenenfalls die Monomeren, falls diese in der Flüssigkeit nicht löslich sind.

[0022] Bei der vorliegenden Erfindung kommen Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische als inerte Flüssig-

keiten zum Einsatz.

[0023] Beispiele dafür sind aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, deren höhere Homologe oder hydrierte Destillatfraktionen, welche sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen oder Feuchtigkeit befreit worden sind. Bevorzugt verwendet man aliphatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische.

[0024] Bei der unter Verfahrensbedingungen inerten Flüssigkeit handelt es sich um einen elektrischen Isolator.

[0025] Es hat sich gezeigt, dass der Zusatz einer die elektrische Leitfähigkeit der inerten Flüssigkeit erhöhenden Substanz die Tendenz zur Agglomeratbildung der Polymerteilchen und der Ablagerung an den Reaktorwänden verringert, ohne dass dadurch die Aktivität des Katalysators beeinträchtigt wird.

[0026] Die Substanz ist dabei in einer solchen Menge einzusetzen, dass eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der inerten Flüssigkeit eintritt. Neben polyionischen Verbindungen, die in der inerten Flüssigkeit löslich sind können auch Substanzen zum Einsatz kommen, die mit Komponenten des Reaktionsgemisches reagieren, beispielsweise mit Katalysatorbestandteilen, und dadurch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bewirken. Bei Überdosierung von Zusätzen kann allerdings der gegenteilige Effekt auftreten und es können sich in der inerten Flüssigkeit unlösliche Verbindungen bilden, die den gewünschten Effekt zunichte machen und die Bildung fest anhaftender Wandbeläge fördern.

[0027] Bevorzugte Substanzen sind Sauerstoff, in der inerten Flüssigkeit lösliche protische Verbindungen, wie Wasser, Alkohole, Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Mineralsäuren, und in der inerten Flüssigkeit lösliche polyionischen Verbindungen, wie polymere Polyamine. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die min. ein Polysulfon und min. ein polymeres Polyamin enthalten. Diese letzteren Verbindungen sind in Kombination mit Polysulfonen unter der Bezeichnung Stadis (Octel) im Handel.

[0028] Die die elektrische Leitfähigkeit der inerten Flüssigkeit erhöhenden Substanzen können vor dem Eintritt in den Reaktor der aluminiumorganischen Verbindungen enthaltenden inerten Flüssigkeit (Dispergiermittel) zugesetzt werden. Dadurch kann die Belagbildung effizient vermindert werden. Es können Substanzen zur Anwendung kommen, die im verwendeten Dispergiermittel löslich sind und die in der Lage sind elektrische Ladungen abzuleiten.

[0029] Vorteilhafterweise läßt sich die Leitfähigkeit und damit der Abbau der elektrostatischen Ladungen in einem breiten Bereich gezielt steuern, ohne die Katalysatoraktivität zu beeinträchtigen. Hierzu können Substanzen verwendet werden, die einen Teil der aluminiumorganischen Verbindungen zu löslichen, ionischen Komponenten umsetzen.

[0030] Beispiele sind Luftsauerstoff, oder protische Komponenten, wie Wasser, Alkohole, Carbonsäuren oder analoge Substanzen.

[0031] Bis zu einem Verhältnis Zusatz/Al [Mol/Mol] von bis zu 0,15 entstehen üblicherweise lösliche metallorganische Verbindungen, die die elektrische Leitfähigkeit der Lösung erhöhen.

[0032] Bei höherer Dosierung des Zusatzes können schwerlösliche Komponenten entstehen, so daß die Leitfähigkeit schließlich wieder abfällt und sich der gewünschte Effekt nicht einstellt. Die schwerlöslichen Komponenten können zu einem unerwünschten Aufbau von fest anhaftenden Wandbelägen führen.

[0033] Die elektrische Leitfähigkeit des Dispergiermittels kann mit Hilfe dieses Verfahrens daher nur um einen bestimmten Wert erhöht werden und ist zudem vom Gehalt an aluminiumorganischer Verbindung abhängig.

[0034] Die Katalysatoraktivität wird insbesondere bei diskontinuierlicher Dosierung dieser Substanzen erheblich beeinträchtigt, so daß der Polymerisationsprozeß kaum gesteuert werden kann. Aufgrund dieser Nachteile besteht daher das Ziel, derartige Substanzen aus dem System fernzuhalten.

[0035] Bevorzugt werden die Antistatika Stadis 450, sowie insbesondere Stadis 425 verwendet. Es handelt sich hierbei um eine Lösung von Polyaminen, Polysulfonen und einer Sulfonsäure in einem Lösemittelgemisch aus Isopropanol, Toluol und höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen (DE-A-2,548,416, US-A-3,917,466). Der Wirkstoffanteil liegt bei etwa 15 Gew% für Stadis 425. Die Wirksubstanzen der Kompo-

nente Stadis 425 werden dem Dispergiermittel in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 50 ppm, insbesondere 0,2 bis 10 ppm, bevorzugt 0,3 bis 5 ppm, zugesetzt.

[0036] Als besonderer Vorteil des bevorzugten Verfahrens erweist sich, daß sowohl die Katalysatoraktivität (hier als reduzierte Katalysatorraumzeitausbeute $[\text{kgPE}/\text{mMolTi} \times \text{h} \times \text{bar}]$, als auch die Polymereigenschaften unbeeinflusst von der Dosiermenge bleiben. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn die Aluminiumalkylkonzentration im Prozeß sehr gering ist und dadurch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Störeinflüssen von außen gegeben ist.

[0037] So bleibt eine Konzentration von bis zu 30ppm Stadis 425 ohne jeglichen Einfluß auf die Katalysatoraktivität. Während Stadis 450 die Katalysatoraktivität schon bei einer Konzentration von 25ppm/l um ca. 25% beeinträchtigen kann.

[0038] Die Dosiermenge des leitfähigkeitserhöhenden Zusatzes kann im kontinuierlichen Polymerisationsbetrieb über den Verlauf des Wärmedurchgangswiderstands und/oder die elektrische Leitfähigkeit des Dispergiermittels gesteuert werden.

[0039] Die Möglichkeit der hohen Dosierung, ohne den Katalysator zu beeinflussen, ermöglicht den Einsatz schnell laufender Zentrifugen zur ökonomischen Abtrennung der Polymeren.

[0040] Der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator ist ein Mischkatalysator, der Titan in den Wertigkeitsstufen vier und drei enthält sowie eine organische Aluminiumverbindung. Das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) beträgt dabei 100:1 bis 1:100.

[0041] Derartige Mischkatalysatoren sind für die Herstellung von Polyethylen ultrahohen Molekulargewichts aus der EP-A-0,645,403 bekannt.

[0042] Weitere Mischkatalysatoren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind aus der EP-A-0,068,257 für die Herstellung von Polyolefinen, wie Polyethylen, bekannt.

[0043] Die Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Mischkatalysatoren kann nach den in diesen Schriften beschriebenen Verfahren erfolgen.

[0044] So kann im ersten Schritt die Titankomponente des Mischkatalysators nach EP-A-0,068,257 aus einem Magnesiumalkoholat und Titanettrahalogenid, wie TiCl_4 , hergestellt werden. Dieser Katalysator wird mit einer aluminiumorganischen Verbindung voraktiviert, Dabei erfolgt die Umsetzung der Ti(IV)- zur Ti(III)-Komponente erfolgt und das Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) wird erfindungsgemäß eingestellt.

[0045] Vorzugsweise erfolgt die Voraktivierung mit Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Tripropylaluminium unter teilweiser Umsetzung der Ti(IV)- zur Ti(III)-Komponente, wobei das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III)) 2,0:1 bis 3,0:1 vorzugsweise 2,6:1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt wird Triethylaluminium als aluminiumorganische Komponente verwendet.

[0046] Nachstehend wird die Herstellung eines erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Mischkatalysators im einzelnen beschrieben.

[0047] Die Umsetzung von Magnesiummethylat mit Titanettrachlorid erfolgt im Molverhältnis 1 0,5 bis 1:4, bevorzugt 1:1 bis 1:3, insbesondere 1:1,5 bis 1:2,5 in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff. Die Reaktionstemperatur beträgt 50–100°C, bevorzugt 60–95°C, insbesondere 80–90°C. Nach einer Reaktionszeit von 4 bis 10 Stunden, insbesondere 5 bis 8 Stunden wird die Temperatur auf 100 bis 200°C insbesondere 110 bis 140°C erhöht.

[0048] Nach 40 bis 100 Stunden, insbesondere 50 bis 80 Stunden, wird die Suspension auf eine Temperatur von 60 bis 80°C abgekühlt, dekantiert und mehrfach gewaschen.

[0049] Zur Einstellung des gewünschten Voraktivierungsgrades, beispielsweise von 10 bis 40% Ti(III), vorzugsweise 15 bis 35 % Ti(III), wird der Katalysatorfeststoff mit einer aluminiumorganischen Verbindung umgesetzt.

[0050] Bevorzugt eingesetzte aluminiumorganische Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel

$\text{AlR}_{3-m}^2\text{X}_m$. Dabei bedeuten m 0, 1 oder 2; R^2 gleiche oder auch unterschiedliche Alkylreste mit 1 bis 12, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen; X Halogen, insbesondere Chlor oder Brom.

[0051] Beispiele für aluminiumorganische Verbindungen sind Triethylaluminium, Tributylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Ethylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Isobutylaluminiumdichlorid, Diethylaluminiumiodid, Diisobutylaluminiumhydrid, Diethylaluminiummethoxid, Isoprenylaluminium (vorzugsweise 70%ig in Hexan), Dimethylaluminiumchlorid und Diethylaluminiumchlorid. Die aluminiumorganischen Verbindungen können in reiner Form oder auch als Gemisch verwendet werden.

[0052] Vorzugsweise wird Triethylaluminium im molaren Verhältnis zu Titan von 0,05:1 bis 0,2:1, bevorzugt 0,07:1 bis 0,17:1, insbesondere 0,1:1 bis 0,15 eingesetzt.

[0053] Die Reaktion wird bei 50–120°C, insbesondere 60–110°C, bevorzugt 70–100°C durchgeführt. Abschließend wird der Katalysator abdekantiert.

[0054] Insbesondere ein mit Triethylaluminium („TEA“) voraktivierter Katalysator zeigt eine signifikant geringere Neigung zur Belagbildung.

[0055] Durch diese Vorgehensweise wird der Voraktivierungsgrad für eine längere Lagerdauer stabil eingestellt, was die Einstellung größerer Ansätze und die Einstellung reproduzierbarer Produktionsbedingungen über eine lange Zeit hinweg erlaubt. Der resultierende Feststoff wird in einen kontinuierlich betriebenen Rührreaktor dosiert.

[0056] Als Dispergiermittel für den Mischkatalysator wird eine inerte Flüssigkeit verwendet. Es können die gleichen inerten Flüssigkeiten wie die bei der Durchführung der Polymerisation verwendeten inerten Flüssigkeiten zum Einsatz kommen. Beispiele dafür sind weiter oben aufgeführt.

[0057] Zur Aktivierung des voraktivierten Katalysators wird dem Dispergiermittel eine aluminiumorganische Verbindung zugesetzt. Beispiele für derartige Verbindungen sind weiter oben bei der Beschreibung der Voraktivierung gegeben.

[0058] Vorzugsweise werden Triisobutylaluminium oder Isoprenylaluminium verwendet, deren Verwendung die Herstellung von Polymeren in einem sehr breiten Molmassenbereich erlaubt.

[0059] Die Konzentration der aluminiumorganischen Komponente beträgt vorzugsweise 5×10^{-6} bis 5×10^{-4} , insbesondere 1×10^{-5} bis 4×10^{-4} , bevorzugt 2×10^{-5} bis 2×10^{-4} Mol Al/l.

[0060] Voraktivierte Mischkatalysatoren, die mit relativ geringen Mengen an aluminiumorganischen Verbindungen aktiviert werden, sind bislang nicht beschrieben und zeichnen sich durch eine erheblich gesteigerte Aktivität aus.

[0061] Die Erfindung betrifft daher auch einen auf Magnesiumverbindungen geträgerten und mit einer organischen Aluminiumverbindung voraktivierten Mischkatalysator zur Polymerisation von Olefinen in inerten Lösungsmitteln, der Titan in der Wertigkeitsstufe vier und drei enthält, wobei das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 10:1 bis 2:1 beträgt und wobei der voraktivierte Mischkatalysator durch Zusatz von weniger als 0,2 mmol/l, bezogen auf das Volumen an inertem Lösungsmittel, einer Alkylaluminiumverbindung aktiviert worden ist.

[0062] Der geringe Gehalt an Alkylaluminiumverbindungen ermöglicht die Herstellung von Polymeren bis in den Bereich höchster Molmassen hinein, wodurch die Empfindlichkeit des Systems wiederum ansteigt. Die Forderung an Zusätze, einen geringen Störeinfluss auszuüben, wird dabei besonders essentiell.

[0063] In einer inerten Flüssigkeit, wie einem Kohlenwasserstoff, kann dieser Katalysatorfeststoff mit einer aluminiumorganischen Verbindung, deren Konzentration bevorzugt 10^{-5} bis 10^{-4} Mol Al/l oder besonders bevorzugt 2×10^{-5} bis 10^{-4} Mol Al/l beträgt zur Polymerisation von Propylen oder insbesondere von Ethylen eingesetzt werden.

[0064] Bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Mischkatalysator um einen geträgerten Katalysator. Als Trägermaterialien kommen insbesondere Magnesiumverbindungen in Frage.

[0065] Bevorzugt eingesetzte Mischkatalysatoren sind erhältlich durch Umsetzung von Magnesiumalkoholat mit Titanettrahalogenid im Molverhältnis 1:0,5 bis 1:4 in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff und anschließender Voraktivierung mit einer aluminiumorganischen Verbindung, wobei eine teilweise Umsetzung der Ti(IV)- zur Ti(III)-Komponente erfolgt und das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) 10:1 bis 1:1 beträgt.

[0066] Der erfindungsgemäß eingesetzte Mischkatalysator kommt üblicherweise in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l zum Einsatz.

[0067] Die Bildung einer auf der Reaktorwand fest anhaftenden Polymerschicht kann zusätzlich unterdrückt werden, indem insbesondere die inerte Flüssigkeit sorgfältig von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit wird. Hierzu kann die inerte Flüssigkeit destillativ sowie adsorbtiv gereinigt werden und dabei mit Stickstoff gesättigt werden.

[0068] Die intensive Reinigung des Dispergiermittels ist gegebenenfalls auch notwendig, um Nebenprodukte aus dem Dispergiermittelkreislauf zu entfernen, die als Katalysatorgift wirken. Ein derartiges Erfordernis besteht insbesondere, wenn die Produktfolge den Einsatz verschiedenartiger, unverträglicher Katalysatoren in einer Anlage erforderlich macht. In diesen Fällen ist eine reproduzierbar gute Dispergiermittelqualität essentiell und kann auf diese Weise sichergestellt werden.

[0069] Es hat sich allerdings gezeigt, dass in einer derart gereinigten Flüssigkeit elektrostatische Aufladungen nicht nur stark verlangsamt abgebaut werden, sondern sich über einen mehrtägigen, kontinuierlichen Produktionslauf sogar wieder verstärken können. Dies geschieht insbesondere auch dadurch, daß die im Kreislauf geführte inerte Flüssigkeit mit einer hohen Geschwindigkeit durch das System geführt wird. Folglich lagern sich Polymerpartikel aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung an der Reaktorwand ab.

[0070] Als Abhilfe werden erfindungsgemäß der inerten Flüssigkeit, insbesondere der vorher gereinigten inerten Flüssigkeit, Substanzen in einer solchen Menge gezielt zugesetzt, so dass elektrostatische Aufladung des Polymeren unterdrückt wird.

[0071] Das neue Verfahren ermöglicht die ununterbrochene, kontinuierliche Produktion von hochmolekularen Polyolefinen, insbesondere von hochzähem UHMW-PE, über einen mehrmonatigen Zeitraum, ohne daß es sowohl infolge von polaren Verunreinigungen oder infolge von Lufteintritt zur Ausbildung fester Reaktorwandbeläge oder Agglomerate kommt, als auch temporäre Wandbeläge infolge elektrostatischer Wechselwirkungen vermieden werden. Der Wärmeübergang und damit auch die Produktivität können dadurch erheblich verbessert werden.

[0072] Produkteigenschaften, wie die Molmasse des Polymeren, lassen sich dadurch über einen langen Zeitraum in einer sehr engen Bandbreite gezielt einstellen. Die Konzentration des Zusatzes kann in weiten Bereichen variiert werden, ohne daß die Aktivität des Katalysators oder der Polymereigenschaften, wie Farbe, Geruch, Kerbschlagzähigkeit oder Rieselfähigkeit, beeinflusst werden.

[0073] Die Molmassen der Polymerisate lassen sich in bekannter Weise durch Molmassenregler, vorzugsweise durch Wasserstoff, einstellen.

[0074] Das Polymerisat kann unter Inertgas vom Dispergiermittel abgetrennt werden und direkt oder gegebenenfalls nach einer Wasserdampfdestillation getrocknet werden.

[0075] Besonders bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren pulverförmige Polyethylene hergestellt mit einer viskosimetrisch ermittelten Molmasse von mindestens 10^5 g/mol einer Schüttdichte nach DIN 53466 von 350 bis 550g/l

Stand der Technik

[0076] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1: Herstellung des Basiskatalysators

[0077] In eine Suspension von 57g Magnesiummethylat in 0,5 l eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Siedebereich von 140 bis 170°C (Exxsol D30) wurden innerhalb von 4 Stunden 110 ml Titanettrachlorid gegeben. Anschließend wurde der Ansatz 60 Stunden lang bei 120°C getempert. Der Katalysatoransatz wurde

gewaschen, indem 4 mal 250 ml Lösemittel zugegeben und jeweils abgehebert wurden. Bei einer Temperatur von 85°C wurde der Ansatz mit 11,4 g Triethylaluminium umgesetzt und abschließend bei Raumtemperatur dekantiert.

Beispiel 2: Polymerisationsversuche

[0078] Die Polymerisation erfolgte in einer kontinuierlich betriebenen Anlage einstufig unter Rückführung der inerten Flüssigkeit (Dispergiermittel) im geschlossenen Kreislauf. Als Dispergiermittel fungierte ein über Molekularsieve oder KC-Perlen gereinigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit einem Siedebereich von 140 bis 170°C (Exxsol D30). Als Co-Katalysator wurde Triisobutylaluminium („TIBA“) verwendet, welches dem Dispergiermittel vor dem Eintritt in den Reaktor zugegeben wurde. Die ausgeschleuste PE-Masse enthielt ca. 60 Gew% anhaftendes Dispergiermittel, welches durch Dosierung in den Kreislauf (2/3) und direkt in den Reaktor (1/3) kontinuierlich ergänzt wurde. Beispielhaft genannte Zusätze wurden dem in den Kreislauf fließenden Dispergiermittel zugesetzt. Die Versuchsreihen wurden jeweils mit einem Referenzversuch abgeschlossen, bei dem keine Zusätze dosiert wurden.

[0079] Das Verhältnis Dispergiermittel zu Polyethylen betrug ca. 4,8 l/kg. Die Molmasse des Polymeren wurde über den Wasserstoffgehalt in der Gasphase gesteuert.

Beispiel 2.1: Versuche mit Stadis 425

2.1.1. Beeinflussung der Katalysatoraktivität

[0080] Die nachfolgende Tabelle gibt die Resultate der Versuche summarisch wieder. Bis zu einer Wirkstoffkonzentration von 30 ppm im Dispergiermittel wurde die Katalysatoraktivität (als reduzierte Katalysatorzeitausbeute (KZAred)) nicht beeinflusst.

[0081] Die Referenzversuche wurden vor und nach der Dosierung des Stadis 425 durchgeführt. Zu Beginn und abschließend wurden Versuche ohne jeglichen Zusatz durchgeführt (Versuche R1 und R2). Die in den folgenden Tabellen aufgelisteten Messungen wurden wie folgt durchgeführt:

Schüttdichte: gemäß DIN 53466

Dehnspannung F 150/10 (DS): gemäß ISO 11542-2

Tabelle

Versuch	Temperatur (°C)	Wirkstoff Stadis 425 (ppm/l)	KZAred (kgPE/mMol Ti*h*bar %)	cAIR3 (mMol/l)	H2 (Vol%)	Schüttdichte (g/l)	DS (MPa)
R1	77	0	0,20	0,14	2,6	400	0,30
2.1.1.	80,5	4,5	0,19	0,15	2,1	411	0,29
2.1.2.	78	15	0,21	0,17	1,8	405	0,34
2.1.3.	77	30	0,20	0,15	1,8	405	0,34
2.1.4.	80	60	0,17	0,14	1,9	415	0,35
R2	78	0	0,20	0,15	1,6	400	0,30

2.1.2. Versuche mit Stadis 450

[0082] Analog der Versuchsdurchführung 2.1.1. wurde Stadis 450 zugesetzt. Nach Herstellerangaben (Octel) wurde eine Wirkstoffkonzentration von 25% angenommen. Die Versuchsserie wurde mit einem Referenzversuch (R4) ohne Additiveinsatz abgeschlossen.

Tabelle

Versuch	Temp. (°C)	Wirkstoff Stadis 450 (ppm/l)	KZAred (kgPE/mMol Ti*h*bar)	cAIR3 (mMol/l)	H2 (Vol%)	Schüttdichte (g/l)	DS (MPa)
2.1.2.	81	12	0,14	0,15	1,4	400	0,31
	81	25	0,13	0,17	1,5	400	0,38
2.1.R4	79	0	0,16	0,17	1,3	430	0,38

2.1.3. Beeinflussung der Belagsbildung

[0083] Die Versuche wurden analog 2.1.1. bzw. 2.1.2. durchgeführt. Aufgrund einer optimierten Inertisierung mit Stickstoff und destillativ sowie adsorbtiv gereinigten Dispergiermittels wurde hier mit einer Triisobutylaluminium-Konzentration von weniger als 0,02 bis 0,08mMol/l gearbeitet.

Tabelle

Versuch	Zusatz (Wirkstoff)	Temperatur- schwankungen (°C)	Laufzeit [Tage]	Beobachtungen nach Öffnen des Reaktors	Durchsatzbe- einträchtigungen
2.2.1.	kein	> 3	4	lockerer Wandbelag	> 20%
2.2.2.	7 ppm Ethanol	> 1,0	22	Agglomerate und feste Wandbeläge	> 5%
2.2.3.	0,3 bis 2,2 ppm Stadis 425 oder 450	< 0,5	> 60	kein Belag, keine Agglomerate	keine

[0084] Eine Beeinflussung von physikalischen Eigenschaften durch den Zusatz von Stadis 425, wie der Kerbschlagzähigkeit, der Farbe oder aber auch des Geruchs wurde nicht gefunden.

[0085] Im Versuch 2.2.R3. wurde auf die absorptive Reinigung des Dispergiermittels verzichtet.

Versuch	Lösemittel- reinigung	maximale Laufzeit (Tage)	Beobachtungen nach Öffnen des Reaktors	Durchsatzbe- einträchtigungen
2.2.R3.	keine	40	Agglomerate und dicke, feste Wandbeläge	> 10%

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Olefin-Homo- oder -Copolymeren durch Polymerisation von mindestens einem Olefin in einem Kohlenwasserstoff oder einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines Molmassereglers, eines Mischkatalysators, und einer die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenwasserstoffes oder des Gemisches von Kohlenwasserstoffen erhöhenden Substanz, die in dem Kohlenwasserstoff oder dem Gemisch von Kohlenwasserstoffen löslich ist oder die mit Komponenten des Mischkatalysators reagiert, wobei der Mischkatalysator durch Umsetzung eines Magnesiumalkoholates mit Titan-IV-halogenid, vorzugsweise mit TiCl_4 , erhältlich ist, Titan in der Wertigkeitsstufe vier und drei enthält sowie eine organische Aluminiumverbindung, und wobei das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) 100:1 bis 1:100 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) 10:1 bis 2:1 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine zu polymerisierende Olefin Propylen oder Ethylen oder eine Mischung von Propylen und Ethylen ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Olefin Ethylen ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei Temperaturen von 30 bis 130°C und Partialdrucken des zu polymerisierenden Monomeren von 0,05 bis 1,0 MPa ausgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenwasserstoffes oder des Gemisches von Kohlenwasserstoffen erhöhende Substanz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, aus in dem Kohlenwasserstoff oder dem Gemisch von Kohlenwasserstoffen löslichen protischen Verbindungen und aus in dem Kohlenwasserstoff oder dem Gemisch von Kohlenwasserstoffen löslichen
7. polyionischen Verbindungen.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenwasserstoffes oder des Gemisches von Kohlenwasserstoffen erhöhende Substanz eine Mischung ist, die mindestens ein Polysulfon und mindestens ein polymeres Polyamin enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenwasserstoffes oder des Gemisches von Kohlenwasserstoffen erhöhende Substanz ein Alkohol oder Wasser ist.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischkatalysator ein geträgerter Katalysator ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischkatalysator erhältlich ist durch Umsetzung von Magnesiumalkoholat mit Titan-tetrahalogenid im Molverhältnis 1:0,5 bis 1:4 in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff und anschließender Voraktivierung mit einer aluminiumorganischen Verbindung, wobei eine teilweise Umsetzung der Ti(IV)- zur Ti(III)-Komponente erfolgt und das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) 10:1 bis 1:1 beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Voraktivierung mit Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Tripropylaluminium unter teilweiser Umsetzung der Ti(IV)- zur Ti(III)-Komponente erfolgt und das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) 2,0:1 bis 3,0:1 vorzugsweise 2,6:1 beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der erhaltene Katalysator zur Polymerisation von Ethylen eingesetzt wird, wobei die Konzentration der aluminiumorganischen Verbindung 10^{-5} bis 10^{-4} Mol Al/l oder bevorzugt 2×10^{-5} bis 10^{-4} Mol Al/l, beträgt.
14. Mischkatalysator zur Polymerisation von Olefinen in inerten Lösungsmitteln, der auf Magnesiumverbindungen geträgert ist, der durch Umsetzung eines Magnesiumalkoholates mit Titan-IV-halogenid, vorzugsweise mit TiCl_4 , erhältlich ist, der mit einer in einem Kohlenwasserstoffgemisch dispergierten organischen Aluminiumverbindung voraktiviert ist, der Titan in der Wertigkeitsstufe vier und drei enthält, wobei das molare Verhältnis von Ti(IV) zu Ti(III) 10:1 bis 2:1 beträgt und wobei der voraktivierte Mischkatalysator durch Zusatz von we-

niger als 0,2 mmol/l, bezogen auf das Volumen an Kohlenwasserstoff, einer Alkylaluminiumverbindung aktiviert worden ist.

15. Mischkatalysator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylaluminiumverbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Triethylaluminium, Tributylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Ethylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Isobutylaluminiumdichlorid, Diethylaluminiumiodid, Diisobutylaluminiumhydrid, Diethylaluminiummethoxid, Isoprenylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid und Diethylaluminiumchlorid oder aus deren Gemischen.

16. Mischkatalysator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Voraktivierung eingesetzte organische Aluminiumverbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Tripropylaluminium.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen