



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 037 229 A1** 2006.02.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 037 229.2**

(22) Anmeldetag: **29.07.2004**

(43) Offenlegungstag: **16.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 110/00** (2006.01)

C08F 4/10 (2006.01)

C08F 4/16 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)

(71) Anmelder:

Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen eines Poly-1-olefins in Gegenwart eines Ziegler Katalysators**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Poly-1-olefins durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel $R^4CH=CH_2$, in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase, bei einer Temperatur von 20 bis 200°C und einem Druck von 0,5 bis 50 bar, in Gegenwart eines Katalysators, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholats mit einer Übergangsmetallverbindung (Komponente a) und einer metallorganischen Verbindung (Komponente b) besteht, dessen Komponente a in der Weise hergestellt wurde, dass ein Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, im Bereich von 100 bis 1000 μm zunächst durch Trockenmahlung in einer inertisierten Mühle zu Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von kleiner 15 μm verarbeitet wird, dann in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem das Magnesiumalkoholat nicht löslich ist, suspendiert wird und ohne weitere Vorbehandlung sofort mit einer Übergangsmetallverbindung des Titans, des Zirkons, des Vanadiums oder des Chroms umgesetzt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines Poly-1-olefins in Gegenwart eines Ziegler Katalysators, dessen eine Komponente aus einer Magnesiumalkoholat-Suspension und einer Übergangsmetallverbindung hergestellt ist.

Stand der Technik

[0002] Aus Magnesiumalkoholaten $Mg(OR^1)(OR^2)$ oder „komplexen“ Magnesiumalkoholaten lassen sich durch Umsetzung mit Verbindungen des Titans, Zirkons, Vanadiums oder Chroms Feststoffe herstellen, die zusammen mit metallorganischen Verbindungen der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems (die Gruppen werden wie beispielsweise im Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition (1995 – 1996) abgedruckt zitiert) hervorragende Katalysatoren für die Olefinpolymerisation ergeben.

[0003] Bekannt ist ein Verfahren zur Polymerisation von α -Olefinen in Gegenwart eines Mischkatalysators, dessen Komponente a durch Umsetzen von Magnesiumalkoholaten mit vierwertigen, halogenhaltigen Titanverbindungen hergestellt wurde (vgl. US-A 3,644,318). Die Magnesiumalkoholate werden in der Form eingesetzt, wie sie im Handel erhältlich sind. Die nach diesem bekannten Verfahren erhältlichen Polymeren besitzen eine enge Molmassenverteilung.

[0004] Weiter ist ein Verfahren zum Herstellen eines Ziegler Katalysators bekannt, bei dem ein gelöstes Magnesiumalkoholat mit einer halogenhaltigen Ti- oder V-Verbindung und einem Übergangsmetallalkoholat umgesetzt wird (vgl. EP-A 319 173). Die dabei entstehenden Katalysatorpartikeln sind kugelförmig und besitzen eine mittlere Teilchengröße von 10 bis 70 μm .

[0005] Schließlich ist bekannt, als Übergangsmetallkomponente ein Produkt der Reaktion einer vierwertigen, halogenhaltigen Titanverbindung mit einem Magnesiumalkoholat, das mindestens 40 Gew.-% Teilchen eines Durchmessers kleiner 63 μm enthält, zu verwenden (vgl. EP-A 223 011). Ein Magnesiumalkoholat mit dieser Korngröße erhält man unter anderem durch Mahlen eines Handelsproduktes in einer Kugelmühle. Das Magnesiumalkoholat wird als Suspension in einem inerten Kohlenwasserstoff eingesetzt.

[0006] Es wurde auch in der EP-A 532 551 beschrieben, dass man Ziegler Katalysatoren mit hoher bis sehr hoher Aktivität erhält und mit der Möglichkeit, die Teilchengrößenverteilung des Polymerisats zu steuern, wenn man das Magnesiumalkoholat als gelartige Dispersion einsetzt. Diese gelartige Dispersion wird erhalten, indem das handelsübliche Magnesiumalkoholat in einem inerten Kohlenwasserstoff suspendiert wird und diese Suspension unter Schutzgas (Ar, N₂) in einer Dispergiereinheit mit einem Hochleistungsscherwerkzeug (z.B. [®]Ultra-Turrax oder [®]Dispax, IKA-Maschinenbau Janke & Kunkel GmbH) über einen Zeitraum von mehreren Stunden oder Tagen unter starker Kühlung dispergiert wird.

[0007] Die WO 01/38405 beschreibt ein weiteres Verfahren zum Umsetzen einer gelartigen Dispersion von Magnesiumalkoholat mit einer Übergangsmetallverbindung zum Herstellen eines Ziegler Katalysators, bei dem das Magnesiumalkoholat zuerst in einer Inertisierten Mühle trocken bis zu einer bestimmten mittleren Teilchengröße gemahlen und danach erst in einem Suspensionsmittel suspendiert und durch Rühren oder Zerschneiden mit einem Hochleistungswerkzeug in die gelartige Dispersion überführt wird.

[0008] Eine weitere Methode zum Herstellen der gelartigen Dispersion von Magnesiumalkoholat wird in der WO 03/99882 beschrieben, wonach die Suspension aus Magnesiumalkoholat in einem Suspensionsmittel zuerst einer Hitzebehandlung über eine bestimmte Zeitdauer hinweg unterzogen wird und dann durch Rühren oder Zerschneiden mit einem Hochleistungswerkzeug in die gelartige Dispersion überführt wird.

[0009] Indessen befriedigen alle bekannten Katalysator-Rezepturen insofern noch nicht ganz, als im Fall der gelartigen Magnesiumalkoholatdispersion die Energie und der Zeitaufwand für die Herstellung unbefriedigend hoch ist und durch geeignete Maßnahmen reduziert werden sollte. Im Fall der beschriebenen Katalysatoren auf $Mg(OEt)_2$ -Suspensions-Basis besitzt das mit dem Katalysator hergestellte Polyolefin eine unbefriedigend breite Partikelgrößenverteilung mit hohen Grobanteilen.

Aufgabenstellung

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen in Gegenwart eines Ziegler Katalysators zu finden, dessen eine Komponente das Reaktionsprodukt eines Mag-

nesiumalkoholats mit einer Übergangsmetallverbindung darstellt, wobei das suspendierte Magnesiumalkoholat vor der Umsetzung keine Vorbehandlung mehr bedarf. Bei dieser einfacheren und wirtschaftlicheren Herstellung soll der Katalysator aber trotzdem eine sehr hohe Polymerisationsaktivität über lange Zeit besitzen, und das mit dem Katalysator hergestellte Polymerisat soll eine genauso enge Korngrößenverteilung aufweisen, wie Polymerisat, das in Gegenwart der Katalysatoren hergestellt ist, die das Ergebnis von aufwändigen Dispergierungsprozessen sind.

[0011] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Poly-1-olefins durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel $R^4CH=CH_2$, in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase, bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C und einem Druck von 0,5 bis 50 bar, in Gegenwart eines Katalysators, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholats mit einer Übergangsmetallverbindung (= Komponente a) und einer metallorganischen Verbindung (= Komponente b) besteht, dessen Komponente a in der Weise hergestellt wurde, deren Kennzeichenmerkmal darin zu sehen ist, dass ein Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, im Bereich von 100 bis 1000 μm , vorzugsweise von 200 bis 800 μm , zunächst durch Trockenmahlung in einer inertisierten Mühle zu Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von kleiner als 15 μm verarbeitet wird, dann in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem das Magnesiumalkoholat nicht löslich ist, suspendiert wird und ohne weitere Vorbehandlung sofort mit einer Übergangsmetallverbindung des Titans, des Zirkons, des Vanadiums oder des Chroms umgesetzt wird.

[0012] Die Erfindung betrifft weiterhin den nach diesem Verfahren erhältlichen Katalysator.

[0013] Zur Herstellung der Komponente a wird ein im Handel erhältliches Magnesiumalkoholat verwendet. Dieses Magnesiumalkoholat kann ein „einfaches“ Magnesiumalkoholat der Formel $Mg(OR^1)(OR^2)$ sein, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Beispiele sind $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OiC_3H_7)_2$, $Mg(OnC_4H_9)_2$, $Mg(OCH_3)(OC_2H_5)$, $Mg(OC_2H_5)(OnC_3H_7)$. Es kann auch ein „einfaches“ Magnesiumalkoholat der Formel $Mg(OR)_nX_m$ verwendet werden, in der $X = \text{Halogen}, (SO_4)_{1/2}, OH, (CO_3)_{1/2}, (PO_4)_{1/3}, Cl$ ist, R die oben genannte Bedeutung von R^1 oder R^2 hat und $n + m = 2$ ist.

[0014] Es kann jedoch auch ein „komplexes“ Magnesiumalkoholat eingesetzt werden. Als „komplexes“ Magnesiumalkoholat wird ein Magnesiumalkoholat bezeichnet, das neben Magnesium mindestens ein Metall der 1., 2., 13. oder 14. Gruppe des Periodensystems enthält. Beispiele für ein derartiges komplexes Magnesiumalkoholat sind:

$[Mg(OiC_3H_7)_4]Li_2$; $[Al_2(OiC_3H_7)_8]Mg$; $[Si(OC_2H_5)_6]Mg$; $[Mg(OC_2H_5)_3]Na$; $[Al_2(OiC_4H_9)_8]Mg$;
 $[Al_2(O\text{-}secC_4H_9)_6(OC_2H_5)_2]Mg$.

[0015] Die Herstellung der komplexen Magnesiumalkoholate (Alkoxosalze) erfolgt nach bekannten Methoden.

[0016] Bevorzugt verwendet werden die einfachen Magnesiumalkoholate, insbesondere $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OnC_3H_7)_2$ oder $Mg(OiC_3H_7)_2$. Das Magnesiumalkoholat wird in reiner Form eingesetzt.

[0017] Handelsübliches $Mg(OC_2H_5)_2$ hat im allgemeinen folgende Spezifikation:

Mg-Gehalt	21 – 22 Gew.-%
$MgCO_3$	≤ 1 Gew.-%
C_2H_5OH -Gehalt	$< 0,3$ Gew.-%

[0018] Der mittlere Korndurchmesser liegt im Bereich von 600 bis 700 μm , wobei mindestens 90 % der Partikel einen Korndurchmesser im Bereich von 200 bis 1400 μm besitzen.

[0019] Das handelsübliche Magnesiumalkoholat mit einem mittleren Korndurchmesser von etwa 600 bis 700 μm wird erfindungsgemäß in einer inertisierten Mühle in trockenem Zustand so lange gemahlen, bis das Mahlgut einen mittleren Korndurchmesser, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von kleiner als 15 μm aufweist.

[0020] Eine Mühle gilt als im Sinne der Erfindung inertisiert, wenn der Anteil der Gase aus der atmosphärischen Umgebung im gesamten Raum der Mahlapparatur, der während des Mahlvorganges mit dem Magnesiumalkoholat in Berührung kommt, durch Verdrängung mit inerten Gasen auf weniger als 1 Vol.-% erniedrigt wurde. Als inerte Gase gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Stickstoff, Wasserstoff und Argon.

[0021] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Mühlen sind beispielsweise Kugelmühlen, Prallmühlen, Gegenstrahlmühlen, Spiralstrahlmühlen oder Sichtertermühlen vom Typ Ultra Rotor. Besonders geeignet ist eine Gegenstrahlmühle, wie sie in dem Firmenprospekt „Mechanische Verfahrenstechnik, Trocken- und Nassprozesse“ Nr. 017/10 297.2d der Firma Hosakawa Alpine AG, Augsburg/Deutschland, beschrieben ist und von dieser Firma auch bezogen werden kann.

[0022] Das gemahlene Magnesiumalkoholat mit einem mittleren Korndurchmesser von kleiner als 15 µm wird erfindungsgemäß in einem inertisierten Gefäß in Suspension gebracht, d.h. durch Rühren gleichmäßig verteilt.

[0023] Ein Gefäß gilt als im Sinne der Erfindung inertisiert, wenn der Anteil der Gase aus der atmosphärischen Umgebung im gesamten Raum des Gefäßes, der während des Rührens mit dem Magnesiumalkoholat in Berührung kommt, durch Verdrängung mit inerten Gasen auf weniger als 1 Vol.-% erniedrigt wurde.

[0024] Als inerte Kohlenwasserstoffe eignen sich erfindungsgemäß aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol; auch hydrierte Dieselöl- oder Benzinfraktionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind, sind brauchbar.

[0025] Die Suspension wird dann sofort in einer Stufe oder in mehreren Stufen mit einer Ti-Verbindung (TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OR})_4$ u.a.), einer Zr-Verbindung ($\text{Zr}(\text{OR})_4$ u.a.), einer V-Verbindung (VCl_4 , VOCl_3 u.a.) oder einer Chromverbindung (CrO_2Cl_2 u.a.) umgesetzt.

[0026] Dabei wird die Magnesiumalkoholatsuspension mit der Übergangsmetallverbindung bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100 °C, vorzugsweise von 60 bis 90 °C, in Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoffs unter Rühren mit einer den Erfordernissen entsprechenden Rührerdrehzahl umgesetzt. Auf 1 mol Magnesiumalkoholat werden 0,05 bis 5 mol Übergangsmetallverbindung eingesetzt, vorzugsweise 0,1 bis 3,5 mol. Die Reaktionsdauer beträgt 0,5 bis 8 Stunden, vorzugsweise 2 bis 6 Stunden.

[0027] Man erhält einen in Kohlenwasserstoff unlöslichen, magnesium- und übergangsmetallhaltigen Feststoff, der im Rahmen der Erfindung als Komponente a bezeichnet wird. Die Komponente a bildet mit dem Kohlenwasserstoff eine Suspension (Feststoff/Flüssigkeit).

[0028] Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisationskatalysators erfolgt durch Zusammenbringen der Komponente a und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems (Komponente b). Die Komponente a kann als Suspension direkt mit der Komponente b umgesetzt werden; sie kann jedoch auch zunächst als Feststoff isoliert, gelagert und zur späteren Weiterverwendung wieder suspendiert werden.

[0029] Vorzugsweise verwendet man als Komponente b aluminiumorganische Verbindungen. Als aluminiumorganische Verbindungen eignen sich chlorhaltige aluminiumorganische Verbindungen, die Dialkylaluminiummonochloride der Formel R^3_2AlCl oder Alkylaluminiumsesquichloride der Formel $\text{R}^3_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, worin R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist. Als Beispiele seien genannt $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

[0030] Andererseits eignen sich auch chlorfreie aluminiumorganische Verbindungen wie Aluminiumtrialkyle AlR^3_3 oder Aluminiumdialkylhydride der Formel AlR^3_2H , in denen R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele sind $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$.

[0031] Es können auch Mischungen von metallorganischen Verbindungen von Metallen der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems, insbesondere Mischungen verschiedener aluminiumorganischer Verbindungen eingesetzt werden.

[0032] Beispielsweise seien folgende Mischungen genannt:

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ und $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{iC}_4\text{H}_9)$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Aluminiumisoprenyl (= Umsetzungsprodukt von Isopren mit $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ oder $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$).

[0033] Das Mischen der Komponente a und der Komponente b kann vor der Polymerisation in einem Rühr-

kessel bei einer Temperatur im Bereich von – 30 bis + 150 °C, vorzugsweise von – 10 bis + 120 °C, erfolgen. Es ist auch möglich, die beiden Komponenten direkt im Polymerisationskessel bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C zu vereinigen. Die Zugabe der Komponente b kann jedoch auch in zwei Schritten erfolgen, indem vor der Polymerisationsreaktion die Komponente a mit einem ersten Teil der Komponente b bei einer Temperatur im Bereich von – 30 bis + 150 °C voraktiviert wird und die weitere Zugabe eines weiteren Teils der gleichen oder einer anderen Komponente b in dem Polymerisationsreaktor bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C erfolgt.

[0034] Der erfindungsgemäß zu verwendende Polymerisationskatalysator wird zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel $R^4\text{-CH=CH}_2$, in der R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, eingesetzt, beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten-(1), Hexen-(1), 4-Methylpenten-(1) oder Octen-(1).

[0035] Vorzugsweise wird Ethylen allein oder im Gemisch von mindestens 50 Gew.-% Ethylen und maximal 50 Gew.-% eines anderen 1-Olefins der obigen Formel polymerisiert. Insbesondere wird Ethylen allein oder ein Gemisch von mindestens 90 Gew.-% Ethylen und maximal 10 Gew.-% eines anderen 1-Olefins der obigen Formel polymerisiert.

[0036] Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, vorzugsweise zwei oder dreistufig, bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C, vorzugsweise 50 bis 150 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 50 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 1,5 bis 30 bar.

[0037] Dabei wird die Komponente a oder das Umsetzungsprodukt der Komponente a mit der Komponente b in einer Konzentration, bezogen auf Übergangsmetall, von 0,0001 bis 1 mmol, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 mmol Übergangsmetall pro dm^3 Dispergiermittel verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

[0038] Die Suspensionspolymerisation wird in einem für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchlichen inerten Suspensionsmittel durchgeführt, beispielsweise in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt. Weiterhin können Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind, benutzt werden.

[0039] Suspensionspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation können direkt oder nach Vorpolymerisation des Katalysators durchgeführt werden, wobei die Vorpolymerisation zweckmäßiger Weise nach dem Suspensionsverfahren durchgeführt wird.

[0040] Die Molmasse des Polymerisats wird in bekannter Weise geregelt, vorzugsweise wird zu diesem Zweck Wasserstoff in ausreichender Menge eingesetzt.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt in Folge der hohen Aktivität des verwendeten Katalysators Polymerisate mit sehr geringem Übergangsmetall- und Halogengehalt und daher äußerst guten Werten im Farbbeständigkeits- und Korrosionstest.

[0042] Überraschend ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren, die Katalysatoren so herzustellen, dass damit ihre Korngrößenverteilung und in gewissem Umfang auch die Kornform des entstehenden Polymerpulvers und besonders überraschend auch Polymerisationsaktivität und die Wasserstoffansprechbarkeit des Katalysators optimal eingestellt werden können, ohne dass eine vorherige Dispergierung des Mg(OEt)_2 nötig ist.

[0043] Man erhält erfindungsgemäß eine verbesserte Kornmorphologie, vor allem eine überraschend enge Korngrößenverteilung ausgedrückt als S-Wert gemäß DIN 66 144, keine Grob- und Feianteile und hohe Katalysatorproduktivitäten. Die Schüttdichten sind vergleichbar mit denjenigen nach dem Stand der Technik.

[0044] Somit können beim Einsatz der erfindungsgemäßen durch Trockenmahlung und anschließendes einfaches Suspendieren des gemahlten Magnesiumalkoholats in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem die Magnesiumalkoholatteilchen nicht löslich sind, hergestellten Suspensionen der Magnesiumalkoholate die morphologischen Eigenschaften des Polymerpulvers beeinflusst werden, was für ein technisches Verfahren insofern wertvolle Vorteile bringt, als der Transport des Polymerpulvers in der Anlage einfacher und die Rieselfähigkeit besser ist. Die hohe Katalysatorproduktivität ergibt geringere Katalysatorrestgehalte im Produkt und damit verbesserte Qualität.

[0045] Ferner ist zum Herstellen der Komponente a eine geringere Energie und eine wesentlich geringere Zeit notwendig.

Ausführungsbeispiel

[0046] Mit den nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispielen, soll die Erfindung für den Fachmann noch deutlicher erläutert werden.

[0047] Die darin aufgeführten Ergebnisse zur Elementzusammensetzung der beschriebenen Katalysatoren wurden nach folgenden analytischen Verfahren erhalten:

Ti: photometrisch über Peroxid-Komplex

Mg, Cl: titrimetrisch nach üblichen Verfahren

[0048] Die in der Tabelle 1 aufgeführten Produkteigenschaften der Polymerpulver sind nach den folgenden Methoden ermittelt worden:

MFR_{5/190}: nach ISO1133

VZ (Viskositätszahl): nach DIN EN ISO 1628-3

Schüttdichte: nach DIN EN ISO 60

d₅₀ (mittlerer Teilchendurchmesser): nach DIN 53477 und DIN 66144

s-Wert: s-Wert = $\ln(d_{50}/d_{16})$ nach DIN 66144

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

[0049] Herstellung der Katalysatorkomponente a unter Verwendung von $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, das in einer Gegenstrahlmühle des Typs 200 AFG der Fa. Hosokawa Alpine AG, Augsburg/Deutschland, mit einem Durchsatz von ca. 25 kg/h ausgehend von handelsüblichen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ auf einen mittleren Korndurchmesser von 5,3 μm gemahlene wurde.

[0050] In ein 1 dm³ Rührgefäß mit Rückflusskühler, 2-flügeligem Blatt-Rührer und Inertgasüberlagerung (Ar) wurden 22,9 g des oben beschriebenen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ eingefüllt und mit 500 cm³ Dieselöl mit einem Siedebereich von 140 bis 170 °C (hydrierte Benzinfraktion) suspendiert. Diese $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Suspension wurde sofort bei einer Rührerdrehzahl von 250 Upm auf 70 °C gebracht und während 4 h wurden 0,06 mol TiCl_4 in 50 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich 140 bis 170 °C) zudosiert. Nach einer Nachreaktion von 30 min bei T = 70 °C wurde auf 110 °C erhitzt und während 2 h wurden bei einer Rührerdrehzahl von 250 Upm 0,14 mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ in 100 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich von 140 bis 170 °C) zudosiert. Anschließend wurde die Temperatur weitere 2 h bei 110 °C gehalten.

[0051] Damit war die Herstellung der Katalysatorkomponente a abgeschlossen.

[0052] Die Feststoff-Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das molare Verhältnis betrug: Mg:Ti:Cl = 1:0,3:2,5.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

[0053] In ein 1 dm³ Rührgefäß mit Rückflusskühler, 2-flügeligem Blatt-Rührer und Inertgasüberlagerung (Ar) wurden 500 cm³ Dieselöl mit einem Siedebereich von 140 bis 170 °C (hydrierte Benzinfraktion) auf 70 °C aufgeheizt. Anschließend wurden darin 22,9 g des wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellten gemahlene $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit einem mittleren Korndurchmesser von 5,0 μm suspendiert. Sofort danach wurden 0,06 mol TiCl_4 in 50 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich 140 bis 170 °C) bei einer Rührerdrehzahl von 250 Upm und während 4 h zudosiert. Nach einer Nachreaktion über eine Zeit von 30 min bei T = 70 °C wurde auf 110 °C erhitzt und während 2 h wurden bei einer Rührerdrehzahl von 250 Upm 0,14 mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ in 100 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich von 140 bis 170 °C) zudosiert. Anschließend wurde die Temperatur weitere 2 h bei 110 °C gehalten.

[0054] Damit war die Herstellung der Katalysatorkomponente a abgeschlossen.

[0055] Die Feststoff-Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das molare Verhältnis betrug: Mg:Ti:Cl = 1:0,3:2,4.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

[0056] In einen 130 l Reaktor ausgerüstet mit Impellerrührer und Stromstörer wurden 3,3 kg des wie in Beispiel 1 beschriebenen hergestellten gemahlene Mg(OC₂H₅)₂ mit einem mittleren Korndurchmesser von 5,3 µm zugegeben und mit 49 dm³ Dieselöl mit einem Siedebereich von 140 bis 170 °C (hydrierte Benzinfraktion) suspendiert. Diese Mg(OC₂H₅)₂-Suspension wurde bei einer Rührerdrehzahl von 100 Upm sofort auf 70 °C gebracht und während 4 h wurden 8,7 mol TiCl₄ in 4 dm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich 140 bis 170 °C) zudosiert. Nach einer Nachreaktion von 30 min bei T = 70 °C wurde auf 110 °C erhitzt und während 2 h wurden bei einer Rührerdrehzahl von 250 Upm 41,8 dm³ einer 15wt-% Lösung von Al₂(C₂H₅)₃Cl₃ in Dieselöl mit einem Siedebereich von 100 bis 120 °C (hydrierte Benzinfraktion) zudosiert (entspricht 20,2 mol). Anschließend wurde die Temperatur weitere 2 h bei 110 °C gehalten. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 52 dm³ der Suspension der Katalysatorkomponente a ausgeschleust. Nach Zugabe von 55 dm³ Dieselöl mit einem Siedebereich von 140 bis 170 °C (hydrierte Benzinfraktion) wurde auf T = 65 °C hochgeheizt und 1,8 dm³ einer 10wt-% Lösung von Triethylaluminium in Hexan zugegeben (entspricht 1 mol). Bei einer Rührerdrehzahl von 120 Upm wurde dreimal mit Wasserstoff gespült und danach 2 bar Wasserstoff aufgedrückt. Anschließend wurden insgesamt 3,7 kg Ethylen mit einer Dosiergeschwindigkeit von 1 kg/h zudosiert.

[0057] Damit war die Herstellung der vorpolymerisierten Katalysatorkomponente abgeschlossen.

[0058] Die Feststoff-Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das molare Verhältnis betrug: Mg:Ti:Cl = 1:0,3:2,3.

Vergleichsbeispiel 1

[0059] Herstellung der Katalysatorkomponente a wie unter Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass gemahlene Mg(OC₂H₅)₂ mit einem mittleren Korndurchmesser von 50 µm verwendet wurde.

[0060] Das molare Verhältnis der Katalysatorkomponente betrug: Mg:Ti:Cl = 1:0,3:2,6.

Vergleichsbeispiel 2

[0061] Herstellung der Katalysatorkomponente a unter Verwendung einer gelartigen Mg(OC₂H₅)₂-Dispersion, die durch Rühren einer Suspension aus gemahlenem Mg(OC₂H₅)₂ in einem inerten Kohlenwasserstoff erhalten wurde.

[0062] In einem 1 dm³ Rührgefäß mit Rückflusskühler, 2-flügeligem Blatt-Rührer und Inertgasüberlagerung (Ar) wurde eine Suspension aus 22,9 g des wie in Beispiel 1 beschriebenen hergestellten gemahlene Mg(OC₂H₅)₂ mit einem mittleren Korndurchmesser von 5,6 µm in 0,5 dm³ Dieselöl mit einem Siedebereich von 140 bis 170 °C (hydrierte Benzinfraktion) bei T = 60 °C über eine Zeitdauer von 20 h bei einer Rührerdrehzahl von 60 Upm (Umdrehungen pro Minute) aufgerührt. Die Absitzzeit der dadurch erhaltenen gelartigen Mg(OC₂H₅)₂-Dispersion betrug nach Abstellen des Rührers mehr als 30 min.

[0063] Diese Mg(OC₂H₅)₂-Dispersion wurde bei einer Rührerdrehzahl von 250 Upm auf 70 °C gebracht und während 4 h wurden 0,06 mol TiCl₄ in 50 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich 140 bis 170 °C) zudosiert. Danach wurde auf 110 °C erhitzt und während 2 h wurden bei einer Rührerdrehzahl von 250 Upm 0,14 mol Al₂(C₂H₅)₃Cl₃ in 100 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich von 140 bis 170 °C) zudosiert. Anschließend wurde die Temperatur weitere 2 h bei 110 °C gehalten.

[0064] Damit war die Herstellung der Katalysatorkomponente a abgeschlossen.

[0065] Die Feststoff-Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das molare Verhältnis betrug: Mg:Ti:Cl = 1:0,3:2,5.

Vergleichsbeispiel 3

[0066] Herstellung der Katalysatorkomponente a wie unter Vergleichsbeispiel 2 mit dem Unterschied, dass ungemahlene kommerzielles Mg(OC₂H₅)₂ mit einem mittleren Korndurchmesser von 600 bis 700 µm verwendet wurde.

[0067] Das molare Verhältnis der Katalysatorkomponente a betrug: Mg:Ti:Cl = 1:0,3:2,7.

Beispiel 4

[0068] Polymerisationsversuche mit den Katalysatoren aus den Beispielen 1 bis 3 sowie den Vergleichsbeispielen.

[0069] Die Polymerisationsversuche wurden in einem 200 dm³ Reaktor diskontinuierlich durchgeführt. Dieser Reaktor war mit einem Impellerrührer und Stromstörer ausgestattet. Die Temperatur im Reaktor wurde gemessen und automatisch konstant gehalten. Die Polymerisationstemperatur betrug 85 ± 1 °C.

[0070] Die Polymerisationsreaktion wurde in folgender Weise durchgeführt:

In den mit N₂ überlagerten Reaktor wurden 100 dm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich 140 bis 170 °C) eingefüllt und auf 85 °C aufgeheizt. Unter Inertgasüberlagerung (N₂) wurde der Cokatalysator (Al(C₂H₅)₃) zugegeben, so dass im Reaktor eine Cokatalysatorkonzentration von 0,50 mmol/dm³ vorlag. Danach wurde die Katalysatorkomponente a in einer Menge, die 2,0 mmol Titan entspricht, als mit Dieselöl verdünnte Suspension in den Reaktor zugegeben.

[0071] Der Reaktor wurde mehrmals bis 8 bar mit N₂ (Wasserstoff) beaufschlagt und wieder entspannt, um den Stickstoff vollständig aus dem Reaktor zu entfernen (der Vorgang wurde durch Messung der H₂-Konzentration im Gasraum des Reaktors kontrolliert, die schließlich 95 Vol.-% anzeigte). Die Polymerisation wurde durch Öffnen des Ethyleneingangs gestartet. Über die gesamte Polymerisationszeit wurde Ethylen in einer Menge von 8,0 kg/h zugeführt, wobei der Druck im Reaktor langsam anstieg. Im Gasraum des Reaktors wurde der Gehalt an Wasserstoff ständig gemessen und der Volumenanteil konstant gehalten, indem Wasserstoff entsprechend dosiert wurde (Vol.-% H₂ = 40).

[0072] Die Polymerisation wurde nach 225 min beendet (30 kg Ethylen-Eingas) und der Gesamtdruck abgelesen. Der Reaktorinhalt wurde auf ein Filter abgelassen. Das mit Dieselöl behaftete Polymer wurde mehrere Stunden im Stickstoffstrom getrocknet. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[0073] Aus den Werten der Tabelle wird deutlich ersichtlich, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in vorteilhafter Weise ohne einen zeitraubenden Dispergierschritt ein Katalysator mit einem hervorragenden Eigenschaftsspektrum hergestellt werden kann. Die Katalysatoraktivität, ausgedrückt als Enddruck in bar, liegt auf einem hohen Niveau. Ein niedriger Enddruck zeigt an, dass sich ein niedrigerer Ethylenpartialdruck einstellt, um mit der gleichen Menge an Katalysator die gleiche Menge an Polymerisat unter gleichen Versuchsbedingungen zu erhalten (siehe auch: L. L. Böhm, Chem. Ing. Techn. 56 (1984) 674, Gl. (2)). Die hohen Werte für MFR_{5/190} weisen auf eine sehr gute Wasserstoffansprechbarkeit hin. Insbesondere ergibt sich eine sehr enge Korngrößenverteilung des Polymerisats, ausgedrückt im s-Wert gemäß DIN 66 144. Das bedeutet eine Verringerung der Feinanteile im Polymerpulver, was technisch den Vorteil hat, dass kein Austrag von störendem Feinstaub mehr stattfindet, dass die Trocknungszeit verkürzt wird und dass ein besseres Förderverhalten des Pulvers zu einem höheren Einzug in den Extruder zur Granulierung führt. Ferner zeichnen sich die Polymerisate, hergestellt mit dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysator, durch sehr geringe Grobanteile (> 800 µm) aus. Dies ist vorteilhaft für eine stuppenfreie Homogenisierung im Extruder.

[0074] Der Vergleich mit Vergleichsbeispiel 1 zeigt, dass ein höherer Korndurchmesser als nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einen Katalysator mit deutlich niedriger Aktivität erzeugt und dass das Polymerisat eine unzureichende Partikelgrößenverteilung besitzt.

[0075] Der Vergleich mit Vergleichsbeispiel 2 und Vergleichsbeispiel 3 zeigt, dass ein aufwändiger Dispergierschritt von 20 h keinen verbesserten Katalysator liefert.

Tabelle 1: Polymerisationsversuche 200 dm³-Reaktor,

50 mmol Triethylaluminium, 2,0 mmol Ti (Katalysatorkomponente a),
 100 dm³ Dieselöl, 8,0 kg/h Ethylen, 85 °C Polymerisationstemperatur,
 225 min Polymerisationsdauer, 40 Vol.-% Wasserstoff im Gasraum

Katalysatorkomponente gemäß	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Vgl.Bsp. 1	Vgl.Bsp. 2	Vgl.Bsp. 3
d ₅₀ von Mg(OEt) ₂ / μm	5,3	5,0	5,3	50	5,6	600 - 700
Dispergierzeit von Mg(OEt) ₂ /[h]	0	0	0	0	20	20
Enddruck / bar	4,7	4,0	4,9	8,7	4,7	5,2
Ausbeute PE / kg	29,9	30,0	30,1	30,0	30,3	29,9
MFR _{5/190} / g/10min	5,5	4,3	5,2	4,8	3,3	4,8
VZ / cm ³ /g	178	200	196	219	208	195
Schüttdichte / g/L	378	370	306	332	339	346
d ₅₀ / μm	257	221	251	513	262	355
>800μm/ %	0,10	0,11	0,05	22,4	0,03	1,4
s-Wert	0,209	0,249	0,229	0,468	0,256	0,292

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Poly-1-olefins durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel R⁴CH=CH₂, in der R⁴ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase, bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C und einem Druck im Bereich von 0,5 bis 50 bar, in Gegenwart eines Katalysators, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholats mit einer Übergangsmetallverbindung (Komponente a) und einer metallorganischen Verbindung (Komponente b) besteht, dessen Komponente a in der Weise hergestellt wurde, dass ein Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d₅₀-Wert, im Bereich von 100 bis 1000 μm, vorzugsweise von 200 bis 800 μm, zunächst durch Trockenmahlung in einer inertisierten Mühle zu Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d₅₀-Wert, von kleiner als 15 μm verarbeitet wird, dann in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem das Magnesiumalkoholat nicht löslich ist, suspendiert wird und ohne weitere Vorbehandlung sofort mit einer Übergangsmetallverbindung des Titans, des Zirkons, des Vanadiums oder des Chroms umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als inerter Kohlenwasserstoff ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder ein aromatischer Kohlenwasserstoff wie Toluol, Xylol oder hydrierte Dieselöl- oder Benzinfraktionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das gemahlene und suspendierte Magnesiumalkoholat in einer Stufe oder in mehreren Stufen mit einer Ti-Verbindung wie $TiCl_4$ oder $Ti(OR)_4$, einer Zr-Verbindung wie $ZrCl_4$ oder $Zr(OR)_4$, einer V-Verbindung wie VCl_4 oder $VOCl_3$ oder einer Cr-Verbindung wie CrO_2Cl_2 umgesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das gemahlene und suspendierte Magnesiumalkoholat mit der Übergangsmetallverbindung bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, vorzugsweise von 60 bis 90 °C, in Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoffs unter Rühren umgesetzt wird, wobei auf 1 mol Magnesiumalkoholat 0,05 bis 5 mol Übergangsmetallverbindung eingesetzt werden, vorzugsweise 0,1 bis 3,5 mol pro mol Magnesiumalkoholat.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer der Umsetzung 0,5 bis 8 Stunden beträgt, vorzugsweise 2 bis 6 Stunden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente b aluminiumorganische Verbindungen, chlorhaltige aluminiumorganische Verbindungen, die Dialkylaluminiummonochloride der Formel R^3_2AlCl oder Alkylaluminiumsesquichloride der Formel $R^3_3Al_2Cl_3$, worin R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist, wie $(C_2H_5)_2AlCl$, $(iC_4H_9)_2AlCl$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ oder Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Komponente a und der Komponente b vor der Polymerisation in einem Rührkessel bei einer Temperatur im Bereich von -30 bis 150 °C, vorzugsweise von -10 bis 120 °C erfolgt oder dass die beiden Komponenten direkt im Polymerisationskessel bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C vereinigt werden oder dass die Zugabe der Komponente b in zwei Schritten erfolgt, wobei vor der Polymerisationsreaktion die Komponente a mit einem ersten Teil einer Komponente b bei einer Temperatur im Bereich von -30 bis +150 °C voraktiviert wird und die weitere Zugabe eines weiteren Teils der gleichen oder einer anderen Komponente b in dem Polymerisationsreaktor bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in vorpolymerisiertem Zustand zu der Polymerisationsreaktion zugesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel $R^4-CH=CH_2$, in der R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, eingesetzt wird, vorzugsweise zur Polymerisation von Ethylen, Propylen, Buten-(1), Hexen-(1), 4-Methylpenten-(1) oder Octen-(1), wobei besonders bevorzugt Ethylen allein oder im Gemisch von mindestens 50 Gew.-% Ethylen und maximal 50 Gew.-% eines anderen 1-Olefins der obigen Formel polymerisiert wird, und dass die Regelung der Molmasse des Polymerisats vorzugsweise durch Wasserstoff erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C, vorzugsweise von 50 bis 150 °C, durchgeführt wird und dass der Druck 0,5 bis 50 bar, bevorzugt 1,5 bis 30 bar beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a oder das Umsetzungsprodukt der Komponente a mit der Komponente b in einer Konzentration, bezogen auf Übergangsmetall, von 0,0001 bis 1 mmol, vorzugsweise von 0,001 bis 0,5 mmol, Übergangsmetall pro dm^3 Dispergiermittel eingesetzt wird und dass die Polymerisation in einem inerten Dispergiermittel durchgeführt wird, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfractionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen