



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 31 719 T2** 2007.09.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 276 776 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 31 719.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/KR00/01544**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 986 045.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/081432**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **01.11.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **02.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.09.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 4/16** (2006.01)

**C08F 4/614** (2006.01)

**C08F 4/64** (2006.01)

**C08F 110/02** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**2000021615 24.04.2000 KR**

(73) Patentinhaber:

**Samsung General Chemicals Co. Ltd., Seosan,  
Chungcheongnam, KR**

(74) Vertreter:

**Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,  
80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Yang, Chun-Byung, Taejon 305-390, KR; Chang,  
Ho-Sik, Taejon 305-728, KR; Lee, Weon, Taejon  
305-390, KR**

(54) Bezeichnung: **KATALYSATOR ZUR HERSTELLUNG VON ULTRAHOCHMOLEKULAREM POLYETHYLEN UND  
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ULTRAHOCHMOLEKULAREM POLYETHYLEN MIT HILFE DIESES KA-  
TALYSATORS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht (UHMWPE; engl.: ultra high molecular weight polyethylene), sowie ein Verfahren zum Herstellen von UHMWPE unter Verwendung dieses Katalysators, insbesondere betrifft sie einen festen komplexen Titankatalysator zur Herstellung von UHMWPE, der von einem Magnesium-enthaltenden Träger getragen ist, sowie ein Verfahren unter Verwendung dieses Katalysators zum Herstellen von UHMWPE mit hoher Schüttdichte und einer schmalen Teilchenverteilung, die nur wenige ungeeignet große oder kleine Teilchen aufweist.

## Hintergrund der Erfindung und Stand der Technik

**[0002]** UHMWPE, bei dem es sich um ein Polyethylenharz mit einem Molekulargewicht von wenigstens  $10^6$  g/mol oder mehr handelt, ist gemäß ASTM 4020 als ein „lineares Polyethylen mit einer relativen Viskosität von 2,30 oder mehr, wie in 100 ml einer 0,05 %-igen Decahydronaphthalinlösung bei 135 °C gemessen“ definiert. Da UHMWPE ein größeres Molekulargewicht als das Polyethylen zur allgemeinen Verwendung aufweist, zeigt es ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich der Festigkeit, der Verschleißfestigkeit, der Fähigkeit zum Selbstschmieren, der chemischen Beständigkeit und der elektrischen Eigenschaften. Aufgrund dieser ausgezeichneten Eigenschaften kann UHMWPE als ein besonderes Rohmaterial mit hoher Qualität, das aus einem gewöhnlichen Rohmaterial gewonnen wird, betrachtet werden.

**[0003]** Durch ein Polymerisationsverfahren hergestelltes UHMWPE weist ein so großes Molekulargewicht auf, dass es zur gewerblichen Verwendung nicht wie gewöhnliches Polyethylen in der Form von Pellets hergestellt werden kann, sondern nur als Pulver.

**[0004]** Bei der Pulverform müssen die Größe und die Verteilung der Polymerpulver als wichtig angesehen werden. Die Teilchengrößenverteilung des Polymers und das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von sehr kleinen Teilchen sind daher entscheidende Faktoren bezüglich der Qualität des verwendeten Katalysators.

**[0005]** Es wurde bereits ein Magnesium-enthaltender Katalysator auf Titanbasis zur Herstellung von UHMWPE, sowie das Verfahren zu dessen Herstellung beschrieben. Ferner wurde ein Verfahren unter Verwendung einer Magnesiumlösung beschrieben, das zum Herstellen eines Katalysators zur Polymerisation von Olefin mit einer hohen Schüttdichte vorgesehen ist. U.S.-Patent Nr. 4,962,167 offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines Katalysators, der durch Umsetzen eines Produkts, das durch Umsetzen einer Magnesiumhalogenidverbindung mit einer Titanalkoxidverbindung erhalten worden ist, mit einem Produkt, das durch Umsetzen eines Aluminiumhalogenids mit einer Siliciumalkoxidverbindung erhalten worden ist, hergestellt ist. Der auf diese Weise hergestellte Katalysator liefert ein Polymer mit vergleichsweise hoher Schüttdichte, muss jedoch noch verbessert werden und weist Probleme bezüglich der katalytischen Aktivität auf.

**[0006]** Das U.S.-Patent Nr. 5,587,440 offenbart ein Herstellungsverfahren für ein Polymer mit einer schmalen Teilchengrößenverteilung und einer hohen Schüttdichte durch Reduzieren eines Titan(IV)halogenids zu einer organischen Aluminiumverbindung und Unterziehen derselben einem Nachbehandlungsverfahren, wobei dieses Produkt allerdings den Nachteil einer vergleichsweise niedrigen katalytischen Aktivität aufweist.

**[0007]** Wie vorstehend dargelegt, besteht Bedarf an der Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für einen Katalysator mit hoher Polymerisationsaktivität zum Herstellen von UHMWPE mit hoher Schüttdichte und einer schmalen Teilchengrößenverteilung, wobei das Polymer einen verringerten Anteil von ungeeignet großen oder kleinen Teilchen aufweisen kann und das Verfahren dennoch einfach ist.

**[0008]** Um diesen Bedarf zu erfüllen, sieht die vorliegende Erfindung das Bereitstellen eines Verfahrens zum Herstellen eines Katalysators vor, der eine ausgezeichnete katalytische Aktivität aufweist und bei der Herstellung von UHMWPE mit hoher Schüttdichte und einer schmalen Teilchengrößenverteilung, die nur wenige ungeeignet große oder kleine Teilchen aufweist, hilfreich ist; das Verfahren kann durch ein einfaches Verfahren unter Verwendung von kostengünstigen Rohmaterialien durchgeführt werden. Die einzelnen Schritte oder Verfahren zum Herstellen des Katalysators, die von der vorliegenden Erfindung bereitgestellt werden, sind nicht im Stand der Technik bekannt.

## Beschreibung der Erfindung

**[0009]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen eines hochaktiven Katalysators zur Herstellung von UHMWPE, der für die Herstellung eines Polymers mit hoher Schüttdichte und einer schmalen Teilchenverteilung unter Vermeidung von zu großen und zu kleinen Teilchen geeignet ist.

**[0010]** Eine weitere Aufgabe ist das Bereitstellen eines UHMWPE durch ein einfaches und dennoch zweckmäßiges Herstellungsverfahren. Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch die folgende Beschreibung und die Ansprüche der vorliegenden Erfindung ersichtlich werden.

**[0011]** Der Katalysator der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von UHMWPE ist dadurch gekennzeichnet, dass er die folgenden einfachen und dennoch wirkungsvollen Schritte umfasst: (i) Herstellen einer Magnesiumverbindungs-Lösung durch Kontakt-Umsetzen eines Gemischs aus einer halogenierten Magnesiumverbindung und einer Aluminiumverbindung oder einer Borverbindung mit Alkohol; (ii) Umsetzen der erhaltenen Magnesiumverbindungs-Lösung mit einer Esterverbindung, die wenigstens eine Hydroxygruppe aufweist, und einer Siliciumverbindung, die einen Alkoxyrest aufweist; und (iii) Herstellen eines festen Titankatalysators durch Zusetzen eines Gemischs aus einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung dazu.

**[0012]** Die Art der halogenierten Magnesiumverbindungen, die bei der Herstellung des Katalysators der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen: dihalogeniertes Magnesium, wie z. B. Magnesiumchlorid, Magnesiumiodid, Magnesiumfluorid und Magnesiumbromid; Alkylmagnesiumhalogenide, wie z. B. Methylmagnesiumhalogenid, Ethylmagnesiumhalogenid, Propylmagnesiumhalogenid, Butylmagnesiumhalogenid, Isobutylmagnesiumhalogenid, Hexylmagnesiumhalogenid und Amylmagnesiumhalogenid; Alkoxy-magnesiumhalogenide, wie z. B. Methoxymagnesiumhalogenid, Ethoxymagnesiumhalogenid, Isopropoxymagnesiumhalogenid, Butoxymagnesiumhalogenid und Octoxymagnesiumhalogenid; und Aryloxymagnesiumhalogenide, wie z. B. Phenoxymagnesiumhalogenid und Methylphenoxymagnesiumhalogenid. Von den vorstehend genannten Verbindungen kann auch ein Gemisch von zweien oder mehreren verwendet werden, wobei diese Magnesiumverbindungen auch wirksam sein können, wenn sie in der Form eines Komplexes mit anderen Metallen verwendet werden.

**[0013]** Die vorstehend aufgeführten Magnesiumverbindungen können durch einfache chemische Formeln dargestellt werden, einige Magnesiumverbindungen können jedoch in Abhängigkeit von ihren Herstellungsverfahren nicht durch einfache Formeln dargestellt werden. In solchen Fällen können sie im Allgemeinen als Gemische der aufgeführten Magnesiumverbindungen angesehen werden. Beispielsweise können auch folgende Verbindungen bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden: Verbindungen, die durch Umsetzen einer Magnesiumverbindung mit einer Polysiloxanverbindung, einer Halogen-enthaltenden Silanverbindung, einem Ester oder einem Alkohol erhalten sind; und Verbindungen, die durch Umsetzen von Magnesiummetall mit Alkohol, Phenol oder Ether in Gegenwart von Halogensilan, Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid hergestellt sind. Bei den bevorzugten Magnesiumverbindungen handelt es sich um Magnesiumhalogenide; insbesondere Magnesiumchlorid, Alkylmagnesiumchloride, vorzugsweise solche, die einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen aufweisen, Alkoxy-magnesiumchloride, vorzugsweise solche, die einen Alkoxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen aufweisen; Aryloxymagnesiumchloride, vorzugsweise solche, die einen Aryloxyrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Magnesiumlösung kann unter Verwendung der vorstehend genannten Magnesiumverbindungen in einem Alkohol in Gegenwart oder bei Abwesenheit eines Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels hergestellt werden. Die Arten der Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, die dabei verwendet werden können, umfassen beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan und Kerosin; alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Cyclobutan, Methylcyclobutan, Cyclohexan und Methylcyclohexan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol und Cymol; und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Dichlorpropan, Dichlorethylen, Trichlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol.

**[0014]** Als Aluminiumverbindung, die bei der vorliegenden Erfindung zusammen mit der Magnesiumverbindung verwendet wird, werden vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe ausgewählt, die aus Aluminiumhalogeniden, umfassend Aluminiumfluorid, Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid und Aluminiumiodid; Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{AlR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$  (wobei  $\text{R}^1$  ein Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom ist,  $\text{R}^2$  ein Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und „n“ eine natürliche Zahl von 0 bis 3 ist); und Gemischen davon besteht. Dabei kann die Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{AlR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ , umfassend beispielsweise Aluminiumtriethoxid, Aluminiumtriisopropoxid, Aluminiumtributoxid und Aluminiumtri-2-ethylhexanoat usw., verwendet werden Als Borverbindung, die bei der Herstellung des Katalysators der vorliegenden Erfindung zusammen mit der Magnesiumverbindung verwendet

wird, sind eine oder mehrere Verbindungen bevorzugt, die aus der Gruppe bestehend aus Borhalogeniden, umfassend Borfluorid, Borchlorid und Borbromid; Verbindungen, die durch  $BR^1_n(OR^2)_{3-n}$  dargestellt sind (wobei  $R^1$  ein Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom ist,  $R^2$  ein Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und „n“ eine natürliche Zahl von 0 bis 3 ist); und Gemischen davon ausgewählt sind. Insbesondere umfassen die Verbindungen der allgemeinen Formel  $BR^1_n(OR^2)_{3-n}$  beispielsweise Trimethylborat, Triethylborat, Tributylborat, Triphenylborat, Methylbordiethoxid, Ethylbordiethoxid, Ethylbordibutoxid, Butylbordibutoxid, Bortriethoxid, Bortributoxid, Phenylbordiphenoxid, Diethylborethoxid, Dibutylborethoxid, Diphenylborphenoxid, Diethoxyborchlorid, Diethoxyborbromid, Diphenoxyborchlorid, Ethoxybordichlorid, Ethoxybordibromid, Butoxybordichlorid, Phenoxybordichlorid, Ethylethoxyborchlorid und so weiter. Um einen Katalysator zu erhalten, der zum Herstellen eines UHMWPE der vorliegenden Erfindung mit einer hohen Schüttdichte und einer schmalen Teilchengrößenverteilung wirksam ist, beträgt das bevorzugte Molverhältnis der Magnesiumverbindung zu der Aluminium- oder Borverbindung weniger als 1:0,25, bevorzugter 1:0,15.

**[0015]** Zur Umwandlung der Magnesiumverbindung in eine Magnesiumlösung wird bei der vorliegenden Erfindung Alkohol in Gegenwart von Kohlenwasserstoff verwendet. Die Arten des bei dem Verfahren verwendeten Alkohols umfassen Alkohole mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Octadecylalkohol, Benzylalkohol, Phenylethylalkohol, Isopropylbenzylalkohol und Cumylalkohol; insbesondere sind Alkohole mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Obwohl die gewünschte mittlere Größe und die Teilchengrößenverteilung des Katalysators in Abhängigkeit von der Art und der Gesamtmenge des verwendeten Alkohols, der Art der Magnesiumverbindung, dem Verhältnis von Magnesium zu Alkohol, usw. veränderlich sein kann, beträgt die Gesamtmenge des Alkohols bei der Herstellung der Magnesiumlösung vorzugsweise wenigstens 0,5 mol, bevorzugter etwa 1,0 bis 20 mol, noch bevorzugter etwa 2,0 bis 10 mol pro 1 mol der Magnesiumverbindung. Die Umsetzung des Magnesiums und des Alkohols zur Herstellung der Magnesiumverbindungs-Lösung wird vorzugsweise in einem Kohlenwasserstoff-Medium über einen Zeitraum von etwa 15 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise etwa 30 Minuten bis 4 Stunden, durchgeführt, wobei die Temperatur zwar von der Art und der Menge des Alkohols abhängt, jedoch vorzugsweise etwa  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt, vorzugsweise  $-10$  bis  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter 0 bis  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**[0016]** Die bei der vorliegenden Erfindung als Elektronendonator verwendete Esterverbindung umfasst beispielsweise folgende: ungesättigte Fettsäureester mit wenigstens einer Hydroxygruppe, wie z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Pentaerythritoltriacrylat; aliphatische Monoester oder Polyester mit wenigstens einer Hydroxygruppe, wie z. B. 2-Hydroxyethylacetat, Methyl-3-hydroxybutyrat, Ethyl-3-hydroxybutyrat, Methyl-2-hydroxyisobutyryl, Ethyl-2-hydroxyisobutyryl, Methyl-3-hydroxy-2-methylpropionat, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionat, Ethyl-6-hydroxyhexanoat, tert-Butyl-2-hydroxyisobutyryl, Diethyl-3-hydroxyglutarat, Ethyllactat, Isopropyllactat, Butylisobutylactat, Isobutylactat, Ethylmandelat, Dimethylethyltartrat, Ethyltartrat, Dibutyltartrat, Diethylcitrat, Triethylcitrat, Ethyl-2-hydroxycaproat und Diethylbis(hydroxymethyl)malonat; aromatische Ester mit wenigstens einer Hydroxygruppe, wie z. B. 2-Hydroxyethylbenzoat, 2-Hydroxyethylsalicylat, Methyl-4-(hydroxymethyl)benzoat, Methyl-4-hydroxybenzoat, Ethyl-3-hydroxybenzoat, 4-Methylsalicylat, Ethylsalicylat, Phenylsalicylat, Propyl-4-hydroxybenzoat, Phenyl-3-hydroxynaphthanoat, Monoethylenglycolmonobenzoat, Diethylenglycolmonobenzoat und Triethylenglycolmonobenzoat usw.; und alicyclische Ester mit wenigstens einer Hydroxygruppe, wie z. B. Hydroxybutylacton. Um einen Katalysator zu erhalten, der zum Herstellen eines UHMWPE mit hoher Schüttdichte und einer schmalen Teilchengrößenverteilung unter Vermeidung von zu großen und zu kleinen Teilchen geeignet ist, sollte die Menge der Esterverbindung mit wenigstens einer Hydroxygruppe 0,001 bis 5 mol pro 1 mol Magnesium betragen, vorzugsweise 0,01 bis 2 mol.

**[0017]** Als Siliciumverbindung mit einem Alkoxyrest, die bei der vorliegenden Erfindung als anderer Elektronendonator verwendet werden kann, ist eine Verbindung der allgemeinen Formel  $R_nSi(OR')_{4-n}$  (wobei R und R' Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, und „n“ eine natürliche Zahl von 1 bis 3 ist) bevorzugt. Insbesondere können Verbindungen wie Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methylphenylmethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Butyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Ethyltriisopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Ethylsilicat, Butylsilicat und Methyltriaryloxysilan verwendet werden. Um einen Katalysator zur Herstellung von UHMWPE mit hoher Schüttdichte und einer schmalen Teilchengrößenverteilung gemäß der vorliegenden Erfindung zu erhalten, sollte die Menge der vorstehend genannten Siliciumverbindung mit einem Alkoxyrest vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 3 mol pro 1 mol des Magnesium liegen, bevorzugter im Bereich von 0,1 bis 2 mol. Die Temperatur der Umsetzung der flüssigen Magnesiumverbindungs-Lösung mit einer Esterverbindung, die wenigstens eine Hydroxygruppe aufweist, und einer Alkoxyasiliciumverbindung beträgt vorzugsweise 0 bis  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter 10 bis  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**[0018]** Bei der Herstellung des Katalysators gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Magnesiumverbindungs-Lösung, die mit einer Esterverbindung, die wenigstens eine Hydroxygruppe aufweist, und einer Alkoxy-siliciumverbindung umgesetzt worden ist, anschließend mit einer flüssigen Titanverbindung der allgemeinen Formel  $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_{4-a}$  (wobei R ein Kohlenwasserstoff ist, X ein Halogenatom ist, und „a“ eine natürliche Zahl  $0 \leq a \leq 4$  ist) und einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel  $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$  (wobei R ein Kohlenwasserstoff ist, und „n“ eine natürliche Zahl  $0 \leq n \leq 4$  ist) umgesetzt, um Katalysatorteilchen herzustellen. Bei den vorstehenden allgemeinen Formeln stellt R einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen dar.

**[0019]** Die Art der Titanverbindungen, die der vorstehenden allgemeinen Formel  $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_{4-a}$  genügen, umfasst beispielsweise tetrahalogeniertes Titan, wie z. B.  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$  und  $\text{TiI}_4$ ; trihalogeniertes Alkoxytitan, wie z. B.  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$  und  $\text{Ti}(\text{O}(\text{i-C}_4\text{H}_9))\text{Br}_3$ ; dihalogeniertes Alkoxytitan, wie z. B.  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{O}(\text{i-C}_4\text{H}_9))_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ ; und Tetraalkoxytitan, wie z. B.  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . Bei der vorliegenden Erfindung können auch Gemische der vorstehend genannten Titanverbindungen verwendet werden. Die bevorzugten Titanverbindungen sind Halogen-enthaltende Verbindungen, wobei Titan-tetrachlorid bevorzugter ist.

**[0020]** Die Art der Siliciumverbindungen, die der vorstehenden allgemeinen Formel  $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$  genügen, umfassen beispielsweise Siliciumtetrachlorid; Trichlorsilane, wie z. B. Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan und Phenyltrichlorsilan; Dichlorsilane, wie z. B. Dimethyldichlorsilan, Diethyldichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Methylphenyldichlorsilan; und Monochlorsilane, wie z. B. Trimethylchlorsilan. Es können auch Gemische dieser Siliciumverbindungen verwendet werden. Die bevorzugte Siliciumverbindung ist Siliciumtetrachlorid.

**[0021]** Um einen Katalysator zu erhalten, der die Herstellung eines UHMWPE mit einer hohen Schüttdichte und einer schmalen Teilchengrößenverteilung ermöglicht, beträgt die Menge des Gemischs aus einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung, die zur Herstellung der Katalysatorteilchen geeignet ist, vorzugsweise 0,1 bis 200 mol pro 1 mol der Magnesiumverbindung, vorzugsweise 0,1 bis 100 mol, bevorzugter 0,2 bis 80 mol. Das Verhältnis der Titanverbindung zu der Siliciumverbindung in dem Gemisch beträgt vorzugsweise 1:0,05-0,95, bevorzugter 1:1-0,8.

**[0022]** Die äußere Form und die Größe der festen Katalysatorkomponente gemäß der vorliegenden Erfindung kann zu einem hohen Maß von den Reaktionsbedingungen der Umsetzung der Magnesiumverbindungs-Lösung mit dem Gemisch von Titan- und Siliciumverbindungen abhängen. Daher wird die Umsetzung der Magnesiumverbindungs-Lösung mit dem Gemisch von Titan- und Siliciumverbindungen bei einer Temperatur durchgeführt, die für das Entstehen von festen Komponenten ausreichend tief ist. Vorzugsweise wird die Kontakt-Umsetzung bei  $-70^\circ\text{C}$  bis  $70^\circ\text{C}$  durchgeführt, bevorzugter bei  $-50^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$ . Nach der Kontakt-Umsetzung wird die Temperatur zum Zweck einer ausreichenden Umsetzung langsam erhöht und 30 Minuten bis 5 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  gehalten.

**[0023]** Die durch die vorstehend beschriebene Umsetzung erhaltenen festen Katalysatorteilchen können mit einer Titanverbindung weiter umgesetzt werden. Bei der Titanverbindung für diesen Zweck handelt es sich um ein Titanhalogenid oder ein halogeniertes Alkoxytitan mit einem Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. In manchen Fällen können auch deren Gemische verwendet werden. Von diesen sind ein Titanhalogenid oder ein halogeniertes Alkoxytitan mit einem Alkoxyrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wobei Titan-tetrahalogenid bevorzugter ist.

**[0024]** Der feste komplexe Titankatalysator, der durch das von der vorliegenden Erfindung bereitgestellte Verfahren hergestellt ist, wird vorteilhaft bei der Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen verwendet. Insbesondere wird dieser Katalysator vorzugsweise bei der Polymerisation von Ethylen und bei der Copolymerisation von Ethylen mit  $\alpha$ -Olefinen, die drei oder mehr Kohlenstoffatome umfassen, wie z. B. Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten und 1-Hexen, verwendet.

**[0025]** Die Polymerisationsreaktion in Gegenwart des Katalysators der vorliegenden Erfindung wird unter Verwendung von (i) dem festen komplexen Titankatalysator der vorliegenden Erfindung, der aus Magnesium, Titan, Halogen und einem Elektronendonator besteht, und (ii) organometallischen Verbindungen der Gruppen II und III des periodischen Systems der Elemente durchgeführt.

**[0026]** Der feste komplexe Titankatalysator der vorliegenden Erfindung kann auch mit Ethylen oder  $\alpha$ -Olefin vorpolymerisiert werden, bevor er bei einer Polymerisationsreaktion als Komponente verwendet wird. Die Vorpolymerisation kann in Gegenwart der vorstehend beschriebenen Katalysatorkomponenten, einer organischen Aluminiumverbindung, wie z. B. Triethylaluminium, und eines Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels, wie z. B. He-

xan, unter Bedingungen von Ethylen- oder  $\alpha$ -Olefindruck bei einer ausreichend tiefen Temperatur durchgeführt werden. Durch die Vorpolymerisation werden die Katalysatorteilchen in Polymere gehüllt, um die Form des Katalysators aufrecht zu erhalten und so zum Verbessern der Form des Polymers nach der Polymerisation beizutragen. Das Gewichtsverhältnis von Polymer zu Katalysator nach der Vorpolymerisation beträgt üblicherweise 0,1:1 bis 20:1.

**[0027]** Die organometallische Verbindung, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann durch die allgemeine Formel  $MR_n$  dargestellt werden, wobei M für Metalle der Gruppen II oder IIIA des periodischen Systems der Elemente steht, wie z. B. Magnesium, Calcium, Zink, Bor, Aluminium oder Kalium; „R“ für Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, wie z. B. Methyl, Ethyl, Butyl, Hexyl, Octyl und Decyl; und „n“ für die Atomvalenz des Metallatoms steht. Beispiele der bevorzugteren organometallischen Verbindungen umfassen Trialkylaluminiumverbindungen mit einem Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Triethylaluminium und Triisobutylaluminium, und Gemische davon. In manchen Fällen können auch organische Aluminiumverbindungen mit einem oder mehreren Halogenatomen oder Hydridgruppen verwendet werden, wie z. B. Ethylaluminiumdichlorid, Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid und Diisobutylaluminiumhydrid. Es können auch Gemische dieser organometallischen Verbindungen verwendet werden.

**[0028]** Die Polymerisationsreaktion gemäß der vorliegenden Erfindung wird in der Gasphase oder in Masse bei Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt, oder sie wird in einem flüssigen Schlamm in Gegenwart einer organischen Lösung durchgeführt. Diese Umsetzungen werden jedoch bei Abwesenheit von Sauerstoff, Wasser und allen Verbindungen, die als Katalysatorgift wirken können, durchgeführt. Bei der Flüssigschlamm-Polymerisation beträgt die geeignete Konzentration des festen komplexen Titankatalysators (i) in dem Polymerisations-Reaktionssystem etwa 0,001 bis 5 mmol, bevorzugter etwa 0,001 bis 0,5 mmol, bezogen auf die Titanatome des Katalysators, auf einen Liter des Lösungsmittels. Als Lösungsmittel können Alkane und Cycloalkane, wie z. B. Pentan, Hexan, Heptan, n-Octan, iso-Octan, Cyclohexan und Methylcyclohexan; Alkylaromaten, wie z. B. Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, Ethyltoluol, n-Propylbenzol und Diethylbenzol; halogenierte Aromaten, wie z. B. Chlorbenzol, Chloronaphthalin und ortho-Dichlorbenzol; und Gemische davon von Nutzen sein. Bei der Gasphasenpolymerisation beträgt die Menge des festen komplexen Titankatalysators (i) etwa 0,001 bis 5 mmol, vorzugsweise etwa 0,001 bis 1,0 mmol, noch bevorzugter etwa 0,01 bis 0,5 mmol, bezogen auf die Titanatome in dem Katalysator, auf einen Liter des Polymerisationsreaktor-Volumen. Die bevorzugte Konzentration der organometallischen Verbindung (ii) beträgt etwa 1 bis 2000 mol pro 1 mol der Titanatome in dem Katalysator (i), bevorzugter etwa 5 bis 500 mol, berechnet für die organometallischen Atome. Die vorstehende Angabe der Konzentration und der Menge des festen komplexen Katalysators hat den Zweck, ein Polymer mit einer hohen Schüttdichte und einer schmalen Teilchengrößenverteilung mit der geringst möglichen Menge an zu großen und zu kleinen Teilchen zu erhalten.

**[0029]** Um eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit zu gewährleisten, wird die Umsetzung ungeachtet des Polymerisationsvorgangs selbst bei einer ausreichend hohen Temperatur durchgeführt. Im Allgemeinen sind etwa 20 bis 200 °C bevorzugt, bevorzugter 20 bis 95 °C. Der Monomerdruck bei der Polymerisation beträgt geeigneterweise von Atmosphärendruck bis zu 100, bevorzugter 2 bis 50 psi.

**[0030]** Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele und Vergleichsbeispiele ausführlicher beschrieben. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

### Beste Ausführungsform der Erfindung

#### Beispiel 1

**[0031]** Ein fester komplexer Titankatalysator wurde durch die folgenden drei Schritte hergestellt.

#### Schritt (i)

##### Herstellung der Magnesiumlösung

**[0032]** Einem mit einem mechanischen Rührer ausgestatteten und unter Stickstoffatmosphäre gesetzten 1,0-Liter-Reaktor wurden 9,5 g  $MgCl_2$ , 2,46 g Aluminiumtributoxid und 400 ml Decan zugegeben. Nach Rühren mit 300 Upm wurden 80 ml 2-Ethylhexanol zugesetzt. Die Temperatur wurde auf 120 °C erhöht und die Umsetzung über einen Zeitraum von drei Stunden geführt. Nach der Umsetzung wurde die erhaltene homogene Lösung auf Raumtemperatur (25 °C) abgekühlt.

## Schritt (ii)

Kontakt-Umsetzung der Magnesiumlösung mit einem Hydroxy-enthaltenden Ester und einer Alkoxysilicium-  
verbindung

**[0033]** Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Magnesiumlösung wurden 1,2 ml 2-Hydroxyethylmethacrylat und 10,0 ml Siliciumtetraethoxid zugesetzt, anschließend wurde die Umsetzung der Lösung über einen Zeitraum von einer Stunde geführt.

## Schritt (iii)

Behandlung mit einem Gemisch aus einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung

**[0034]** Zu der vorstehend beschriebenen, auf Raumtemperatur (25 °C) abgekühlten Lösung wurde ein Gemisch aus 30 ml Titantrichlorid und 30 ml Siliciumtrichlorid innerhalb einer Stunde tropfenweise zugesetzt. Nach dem Zutropfen wurde die Temperatur des Reaktors über einen Zeitraum von einer Stunde auf 80 °C erhöht und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Rühren wurde der Überstand der Lösung abgetrennt, nachfolgend wurden zu der zurückgebliebenen festen Schicht 300 ml Decan und 100 ml Titantrichlorid zugeträufelt, anschließend wurde die Temperatur auf 100 °C erhöht und zwei Stunden bei diesem Wert gehalten. Nach der Umsetzung wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 400 ml Hexan gewaschen, bis das nicht-umgesetzte, freie Titantrichlorid vollständig entfernt war. Der Titangehalt des so hergestellten festen Katalysators betrug 3,4 %.

## Polymerisation

**[0035]** Ein 2-Liter-Hochdruckreaktor wurde in einem Ofen getrocknet und in heißem Zustand zusammengesetzt. Um das Reaktorinnere unter Stickstoffatmosphäre zu setzen, wurde der Reaktor drei Mal abwechselnd unter Stickstoff gesetzt und evakuiert. Anschließend wurden 1000 ml n-Hexan zugeführt, wonach 1 mmol Triethylaluminium und 0,01 mmol des festen Katalysators, bezogen auf die Titanatome, zugesetzt wurden. Die Temperatur des Reaktors wurde unter Rühren mit 700 Upm auf 70 °C erhöht. Die Polymerisation wurde unter Zuführen von Ethylen mit einem Druck von 110 psi über einen Zeitraum von 1 Stunde geführt. Nach der Polymerisation wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und dem polymerisierten Material eine große Menge Ethanol zugesetzt. Anschließend wurde das so hergestellte Polymer durch Abtrennen gewonnen und in einem Vakuumofen bei 50 °C mindestens sechs Stunden lang getrocknet, um UHMW-Polyethylen in der Form eines weißen Pulvers zu erhalten.

**[0036]** Die Polymerisationsaktivität (Polyethylen (kg)/Katalysator (g)) wurde als das Gewichtsverhältnis der hergestellten Polymere (kg) pro Menge des verwendeten Katalysators (g) berechnet. Die mittlere Größe der Polymerteilchen wurde durch ein Teilchenanalysegerät unter Verwendung eines Lasers (Mastersizer X. Malvern) bestimmt, und die Teilchenverteilung des Polymers wurde als  $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$  berechnet, wobei  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{90}$  die Größen der Teilchen bei den jeweiligen Prozentwerten, nämlich 10, 50 bzw. 90, bedeuten, und  $d_{50}$  als die mediane Größe definiert ist. Die Ergebnisse der Polymerisation sind zusammen mit der Schüttdichte (g/ml) und der intrinsischen Viskosität in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 2

**[0037]** Der Katalysator wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Schritt (i) 1,62 g Aluminiumtriethoxid anstelle von Aluminiumtributoxid verwendet wurde. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,2 %. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 3

**[0038]** Der Katalysator wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Schritt (i) 2,30 g Bortributoxid anstelle von Aluminiumtributoxid verwendet wurde. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,6 %. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 4

**[0039]** Der Katalysator wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Schritt (i) 1,46 g Bortriethoxid anstelle von Aluminiumtributoxid verwendet wurde. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,3 %.

**[0040]** Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 5

**[0041]** Der Katalysator wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Schritt (i) 1,30 g Aluminiumtrichlorid anstelle von Aluminiumtributoxid verwendet wurde. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,3 %. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 6

**[0042]** Der Katalysator wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Schritt (i) 4,92 g Aluminiumtributoxid anstelle von 2,46 g davon verwendet wurde. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,4 %. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 7

**[0043]** Der Katalysator wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei in Schritt (ii) des Verfahrens zum Herstellen des Katalysators von Beispiel 1 2,4 ml 2-Hydroxyethylmethacrylat und 10,0 ml Siliciumtetraethoxid verwendet wurden. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,8 %. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 8

**[0044]** Der Katalysator wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei in Schritt (ii) des Verfahrens zum Herstellen des Katalysators von Beispiel 1 1,2 ml 2-Hydroxyethylmethacrylat und 20,0 ml Siliciumtetraethoxid verwendet wurden. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,9 %. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 1

**[0045]** Der Katalysator wurde wie im vorstehenden Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Schritt (ii) des Verfahrens zum Herstellen des Katalysators von Beispiel 1 nur Siliciumtetraethoxid und kein 2-Hydroxyethylmethacrylat verwendet wurde. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,4 %. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 2

**[0046]** Der Katalysator wurde wie im vorstehenden Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Schritt (ii) des Verfahrens zum Herstellen des Katalysators von Beispiel 1 nur 2-Hydroxyethylmethacrylat und kein Siliciumtetraethoxid verwendet wurde. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,2 %. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 3

**[0047]** Der Katalysator wurde wie im vorstehenden Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Schritt (iii) des Verfahrens zum Herstellen des Katalysators von Beispiel 1 nur 60 ml Titantrichlorid und kein Siliciumtetrachlorid verwendet wurde. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 4,2 %. Die Polyme-



risation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 4

**[0048]** Der Katalysator wurde wie im vorstehenden Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Schritt (i) des Verfahrens zum Herstellen des Katalysators von Beispiel 1 kein Aluminiumtributoxid verwendet wurde. Der Titangehalt des so hergestellten Katalysators betrug 3,8 %. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Aktivität (PE (kg)/ Katalysator (g))	Schütt- dicke (g/ml)	intrinsische Viskosität (dl/g)	mittlere Teilchen- größe ( $\mu\text{m}$ )	Teilchengrößen- verteilung (Spannweiten- verhältnis)
Beispiel 1	28,9	0,37	22,1	168,3	0,6
Beispiel 2	29,8	0,38	23,8	154,9	0,6
Beispiel 3	28,7	0,37	21,9	179,1	0,7
Beispiel 4	27,4	0,38	19,3	152,4	0,5
Beispiel 5	32,5	0,37	19,4	162,9	0,6
Beispiel 6	30,6	0,36	19,6	158,4	0,6
Beispiel 7	27,6	0,40	22,4	156,8	0,5
Beispiel 8	28,8	0,40	21,6	150,7	0,6
Vergleichs- beispiel 1	23,8	0,30	16,4	148,3	1,6
Vergleichs- beispiel 2	22,4	0,26	18,7	136,7	1,8
Vergleichs- beispiel 3	23,6	0,28	16,8	128,7	2,0
Vergleichs- beispiel 4	21,2	0,29	18,1	129,7	1,4

**[0049]** Wie vorstehend gezeigt, weist der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Katalysator eine ausgezeichnete katalytische Aktivität auf und ermöglicht die Herstellung von UHMW-Polyethylen mit hoher Schüttdichte und einer schmalen Teilchengrößenverteilung ohne zu große und zu kleine Teilchen.

#### Patentansprüche

1. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht, hergestellt durch ein Verfahren, umfassend:

- (1) Herstellen einer Magnesiumverbindungs-Lösung durch Kontakt-Umsetzen eines Gemischs aus einer halogenierten Magnesiumverbindung und einer Aluminiumverbindung oder einer Borverbindung mit Alkohol;
- (2) Umsetzen der Lösung mit einer Esterverbindung, die wenigstens eine Hydroxygruppe aufweist, und einer Siliciumverbindung, die einen Alkoxyrest aufweist; und

(3) Umsetzen des vorstehend Genannten mit einem Gemisch aus einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung, um einen festen Titankatalysator zu erhalten.

2. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei der halogenierten Magnesiumverbindung um eine oder mehrere Verbindungen handelt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: dihalogeniertem Magnesium, wie z. B. Magnesiumchlorid, Magnesiumiodid, Magnesiumfluorid und Magnesiumbromid; Alkylmagnesiumhalogenid, wie z. B. Methylmagnesiumhalogenid, Ethylmagnesiumhalogenid, Propylmagnesiumhalogenid, Butylmagnesiumhalogenid, Isobutylmagnesiumhalogenid, Hexylmagnesiumhalogenid und Amylmagnesiumhalogenid; Alkoxymagnesiumhalogenid, wie z. B. Methoxymagnesiumhalogenid, Ethoxymagnesiumhalogenid, Isopropoxymagnesiumhalogenid, Butoxymagnesiumhalogenid und Octoxymagnesiumhalogenid; Aryloxymagnesiumhalogenid, wie z. B. Phenoxymagnesiumhalogenid und Methylphenoxymagnesiumhalogenid; und Gemischen davon, oder eine Magnesium-Komplexverbindung mit anderen Metallen.

3. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei der Aluminiumverbindung um eine oder mehrere Verbindungen handelt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Aluminiumhalogenid, wie z. B. Aluminiumfluorid, Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid und Aluminiumiodid; einer Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{AlR}_n^1(\text{OR}^2)_{3-n}$  (wobei  $\text{R}^1$  für einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom steht,  $\text{R}^2$  für einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, und „n“ für eine natürliche Zahl von 0 bis 3 steht); und Gemischen davon.

4. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 3, wobei es sich bei der Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{AlR}_n^1(\text{OR}^2)_{3-n}$  um Aluminiumtriethoxid, Aluminiumtriisopropoxid, Aluminiumtributoxid oder Aluminiumtri-2-ethylhexanoat handelt.

5. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei der Borverbindung um eine oder mehrere Verbindungen handelt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Borhalogenid, wie z. B. Borfluorid, Borchlorid und Borbromid; eine Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{BR}_n^1(\text{OR}^2)_{3-n}$  (wobei  $\text{R}^1$  für einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom steht,  $\text{R}^2$  für einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, und „n“ für eine natürliche Zahl von 0 bis 3 steht); und Gemischen davon.

6. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 5, wobei es sich bei der Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{BR}_n^1(\text{OR}^2)_{3-n}$  um Trimethylborat, Triethylborat, Tributylborat, Triphenylborat, Methylbordiethoxid, Ethylbordiethoxid, Ethylbordibutoxid, Butylbordibutoxid, Bortriethoxid, Bortributoxid, Phenylbordiphenoxid, Diethylborethoxid, Dibutylborethoxid, Diphenylborphenoxid, Diethoxyborchlorid, Diethoxyborbromid, Diphenoxyborchlorid, Ethoxybordichlorid, Ethoxybordibromid, Butoxybordichlorid, Phenoxybordichlorid oder Ethylethoxyborchlorid handelt.

7. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der Magnesiumverbindung zu der Aluminiumverbindung und der Borverbindung 1:0,25 oder weniger beträgt.

8. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei der Esterverbindung, die wenigstens eine Hydroxygruppe aufweist, um einen ungesättigten Fettsäureester, wie z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Pentaerythritoltriacrylat; einen aliphatischen Monoester oder Polyester, wie z. B. 2-Hydroxyethylacetat, Methyl-3-hydroxybutyrat, Ethyl-3-hydroxybutyrat, Methyl-2-hydroxyisobutyrat, Ethyl-2-hydroxyisobutyrat, Methyl-3-hydroxy-2-methylpropionat, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionat, Ethyl-6-hydroxyhexanoat, tert-Butyl-2-hydroxyisobutyrat, Diethyl-3-hydroxyglutarat, Ethyllactat, Isopropyllactat, Butylisobutylactat, Isobutylactat, Ethylmandelat, Dimethylethyltartrat, Ethyltartrat, Dibutyltartrat, Diethylcitrat, Triethylcitrat, Ethyl-2-hydroxycaproat und Diethylbis(hydroxymethyl)malonat; einen aromatischen Ester, wie z. B. 2-Hydroxyethylbenzoat, 2-Hydroxyethylsalicylat, Methyl-4-(hydroxymethyl)benzoat, Methyl-4-hydroxybenzoat, Ethyl-3-hydroxybenzoat, 4-Methylsalicylat, Ethylsalicylat, Phenylsalicylat, Propyl-4-hydroxybenzoat, Phenyl-3-hydroxynaphthanoat, Monoethylenglycolmonobenzoat, Diethylenglycolmonobenzoat und Triethylenglycolmonobenzoat; oder einen alicyclischen Ester, wie z. B. Hydroxybutyllacton handelt.

9. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei der Siliciumverbindung, die einen Alkoxyrest aufweist, um eine Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  handelt (wobei R und R' für Kohlenwasserstoff mit 1 bis 12 Kohlenstoffatome stehen, und „n“ für

eine natürliche Zahl von 1 bis 3 steht).

10. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 9, wobei es sich bei der Verbindung der allgemeinen Formel  $R_nSi(OR')_{4-n}$  um Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methylphenylmethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Butyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Ethyltriisopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Ethylsilicat, Butylsilicat oder Methyltriaryloxysilan handelt.

11. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 1, wobei die Menge der Esterverbindung, die wenigstens eine Hydroxygruppe aufweist, 0,001 bis 5 mol pro 1 mol des Magnesium beträgt, und die Menge der Siliciumverbindung, die einen Alkoxyrest aufweist, 0,05 bis 3 mol pro 1 mol des Magnesium beträgt.

12. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei der Titanverbindung um eine Verbindung der allgemeinen Formel  $Ti(OR)_aX_{4-a}$  handelt (wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht, X für ein Halogenatom steht, und „a“ für eine natürliche Zahl  $0 \leq a \leq 4$  steht), und bei der Siliciumverbindung um eine Verbindung der allgemeinen Formel  $R_nSiCl_{4-n}$  handelt (wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht, und „a“ für eine natürliche Zahl  $0 \leq a \leq 4$  steht).

13. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 12, wobei es sich bei der Titanverbindung um eine oder mehrere Verbindungen handelt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: tetrahalogeniertem Titan, wie z. B.  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$  und  $TiI_4$ ; trihalogeniertem Alkoxytitan, wie z. B.  $Ti(OCH_3)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Br_3$  und  $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ ; dihalogeniertem Alkoxytitan, wie z. B.  $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$  und  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ; Tetraalkoxytitan, wie z. B.  $Ti(OCH_3)_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$  und  $Ti(OC_4H_9)_4$ ; und Gemischen davon, und wobei es sich bei der Siliciumverbindung um eine oder mehrere Verbindungen handelt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Siliciumtetrachlorid; Trichlorsilan, wie z. B. Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan und Phenyltrichlorsilan; Dichlorsilan, wie z. B. Dimethyldichlorsilan, Diethyldichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Methylphenyldichlorsilan; Monochlorsilan, wie z. B. Trimethylchlorsilan; und Gemischen davon.

14. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 13, wobei es sich bei der Titanverbindung um Titanatetrachlorid handelt, und bei der Siliciumverbindung um Siliciumtetrachlorid handelt.

15. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 1, wobei die Menge des Gemischs der Titanverbindung und der Siliciumverbindung 0,1 bis 200 mol pro 1 mol der Magnesiumverbindung beträgt, und das Molverhältnis der Titanverbindung zu der Siliciumverbindung in dem Gemisch 1:0, 05-0, 95 beträgt.

16. Katalysator zur Herstellung von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht, hergestellt durch ein Verfahren umfassend:

- (1) Herstellen einer Magnesiumverbindungs-Lösung durch Kontakt-Umsetzen eines Gemischs aus einer halogenierten Magnesiumverbindung und einer Aluminiumverbindung oder einer Borverbindung mit Alkohol;
- (2) Umsetzen der Lösung mit einer Esterverbindung, die wenigstens eine Hydroxygruppe aufweist, und einer Siliciumverbindung, die einen Alkoxyrest aufweist;
- (3) Umsetzen des vorstehend Genannten mit einem Gemisch aus einer Titanverbindung und einer Siliciumverbindung, um einen festen Titankatalysator zu erhalten; und
- (4) Umsetzen des wie vorstehend beschrieben erhaltenen festen Titankatalysators mit einem Titanhalogenid oder einem halogenierten Alkoxytitan, das einen Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen aufweist.

17. Verfahren zum Herstellen von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht, dadurch gekennzeichnet, dass eine Polymerisation unter Verwendung des Katalysators gemäß Anspruch 1 und einer organometallischen Verbindung mit einem Metall der Gruppen II oder III des periodischen Systems der Elemente durchgeführt wird.

18. Verfahren zum Herstellen von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 17, wobei es sich bei der organometallischen Verbindung um eine oder mehrere Verbindungen handelt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Verbindungen der allgemeinen Formel  $MR_n$  (wobei M ein Metallelement der Gruppe II oder IIIA des periodischen Systems der Elemente darstellt, wie z. B. Magnesium, Calcium, Zink, Bor,

Aluminium oder Kalium, R einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, wie z. B. Methyl, Ethyl, Butyl, Hexyl, Octyl und Decyl, und „n“ die Atomvalenzen der Metallkomponenten bedeutet); Organoaluminiumverbindungen, die ein oder mehrere Halogenatome oder Hydridgruppen aufweisen, und Gemischen davon.

19. Verfahren zum Herstellen von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polymerisation entweder um Gasphasen- oder Flüssigschlamm-Polymerisation handelt, dass bei der Flüssigschlamm-Polymerisation die Konzentration des Katalysators 0,001 bis 5 mmol, bezogen auf die Titanatome in dem Katalysator, pro Liter des Lösungsmittels beträgt, und dass bei der Gasphasen-Polymerisation die Menge des Katalysators 0,001 bis 5 mmol, bezogen auf die Titanatome in dem Katalysator, pro Liter des Polymerisationsreaktor-Volumen beträgt.

20. Verfahren zum Herstellen von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator vor der Verwendung bei der Polymerisation in Gegenwart einer Organoaluminiumverbindung, wie z. B. Triethylaluminium, in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel unter einer Bedingung von Ethylen- oder  $\alpha$ -Olefin-Druck vorpolymerisiert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen