



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 22 746 T2** 2005.03.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 905 153 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 22 746.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 118 192.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.03.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.03.2005**

(51) Int Cl.7: **C08F 210/16**

C08F 2/00, C08F 297/08

(30) Unionspriorität:

97202971 27.09.1997 EP

(73) Patentinhaber:

ATOFINA Research, Seneffe, Feluy, BE

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 40221 Düsseldorf

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**Debras, Guy, 6210 Frasnes-les-Gosselies, BE;
Messiaen, Michel, 1410 Waterloo, BE**

(54) Bezeichnung: **Herstellung von Polyäthylen mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Polyethylen, insbesondere von Hochdichtepolyethylen (HDPE) mit einer bimodalen Molmassenverteilung.

[0002] Bei Polyethylen und insbesondere bei Hochdichtepolyethylen (HDPE) ist die Molmassenverteilung (MMV) eine grundlegende Eigenschaft, die die Eigenschaften des Polymers und dadurch dessen Anwendungen bestimmt. Im Stand der Technik wird im Allgemeinen anerkannt, dass die Molmassenverteilung eines Polyethylenharzes grundsätzlich die physikalischen und insbesondere die mechanischen Eigenschaften des Harzes bestimmen kann und dass das Bereitstellen von Polyethylenmolekülen von unterschiedlicher Molmasse die rheologischen Eigenschaften des Polyethylens insgesamt signifikant beeinflussen kann.

[0003] Da eine Erhöhung der Molmasse normalerweise die physikalischen Eigenschaften von Polyethylenharzen verbessert, besteht ein starker Bedarf für Polyethylen, das eine hohe Molmasse aufweist. Die Moleküle hoher Molmasse sind es jedoch, die die Polymere schwerer verarbeitbar machen. Andererseits wird durch Erweitern der Molmassenverteilung die Fließfähigkeit des Polymers beim Verarbeiten mit hohen Schergeschwindigkeiten gewöhnlich verbessert. Dementsprechend erlaubt bei Anwendungen, bei denen eine schnelle Umwandlung durch ziemlich starkes Aufblasen des Materials durch ein Extrusionswerkzeug, beispielsweise bei Blas- und Extrusionstechniken, erforderlich ist, das Ausweiten der Molmassenverteilung ein Verbessern der Verarbeitung des Polyethylens bei hoher Molmasse (was einem niedrigen Schmelzindex entspricht, wie es im Stand der Technik bekannt ist). Es ist bekannt, dass in den Fällen, in denen Polyethylen eine hohe Molmasse sowie eine breite Molmassenverteilung aufweist, das Verarbeiten des Polyethylens aufgrund des Anteils niedriger Molmasse erleichtert wird und der Anteil hoher Molmasse auch zu einer guten Schlagzähigkeit der Polyethylenfolie beiträgt. Ein Polyethylen dieses Typs kann unter Anwendung weniger Energie bei höheren Verarbeitungsausbeuten verarbeitet werden.

[0004] Die Molmassenverteilung kann durch eine durch Gelpermeationschromatographie erhältliche Kurve vollständig definiert werden. Im Allgemeinen wird die Molmassenverteilung durch einen Parameter definiert, der als Dispersionsindex D bekannt ist, bei dem es sich um das Verhältnis der gewichtsdurchschnittlichen Molmasse (M_w) zur zählenddurchschnittlichen Molmasse (M_z) handelt. Der Dispersionsindex stellt ein Maß der Breite der Molmassenverteilung dar. Bei den meisten Anwendungen liegt der Dispersionsindex zwischen 10 und 30.

[0005] Im Stand der Technik ist bekannt, dass es nicht möglich ist, Polyethylen mit einer breiten Molmassenverteilung und den erforderlichen Eigenschaften einfach durch Mischen von Polyethylenen von unterschiedlichen Molmassen zuzubereiten.

[0006] Wie oben schon besprochen worden ist, besteht Hochdichtepolyethylen aus Fraktionen hoher und niedriger Molmasse. Der Anteil hoher Molmasse verleiht Hochdichtepolyethylen gute mechanische Eigenschaften und die Fraktion niedriger Molmasse ist dazu erforderlich, das Hochdichtepolyethylen mit einer guten Verarbeitbarkeit auszustatten, wobei die Fraktion hoher Molmasse eine relativ hohe Viskosität aufweist, die beim Verarbeiten einer derartigen Fraktion hoher Molmasse zu Schwierigkeiten führen kann. Bei bimodalem Hochdichtepolyethylen wird die Mischung der Fraktionen von hohem und niedrigem Schmelzgewicht im Vergleich mit einer monomodalen Verteilung so eingestellt, dass der Anteil der Spezies hoher Molmasse im Polymer erhöht wird. Dadurch können verbesserte mechanische Eigenschaften erzielt werden.

[0007] Dementsprechend ist es im Stand der Technik anerkannt, dass es wünschenswert ist, dass eine bimodale Verteilung der Molmasse im Hochdichtepolyethylen vorliegt. Bei einer bimodalen Verteilung kann eine Kurve der Molmassenverteilung, wie sie beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wird, beispielsweise eine „Schulter“ auf der Seite der hohen Molmasse des Peaks der Molmassenverteilung in der Kurve aufweisen.

[0008] Die Herstellung von bimodalem Polyethylen ist im Stand der Technik bekannt. Es ist im Stand der Technik bekannt, dass zur Erzielung einer bimodalen Verteilung, die die Herstellung von zwei Polymeranteilen mit verschiedenen Molmassen widerspiegelt, zwei Katalysatoren erforderlich sind, die zwei verschiedene katalytische Eigenschaften bieten und zwei verschiedene aktive Stellen schaffen. Diese beiden Stellen katalysieren wiederum zwei Reaktionen für die Herstellung der beiden Polymere, so dass die bimodale Verteilung erzielt werden kann. Wie schon seit vielen Jahren bekannt und in EP-A-0 057 420 beispielhaft aufgeführt ist, wird die handelsübliche Herstellung von bimodalem Hochdichtepolyethylen gegenwärtig durch ein Zweistufenverfahren unter Zuhilfenahme zwei hintereinander geschalteter Reaktoren durchgeführt. Bei dem Zweistufenverfahren

ren können die Prozessbedingungen und der Katalysator optimiert werden, um eine hohe Leistungsfähigkeit und Ausbeute bei jedem Schritt des Verfahrens insgesamt zu bieten.

[0009] In den früher veröffentlichten WO-A-95/10548 und WO-A-95/11930 des Anmelders ist vorgeschlagen worden, einen Ziegler-Natta-Katalysator zum Herstellen von Polyethylen mit einer bimodalen Molmassenverteilung durch ein Zweistufen-Polymerisationsverfahren in zwei hintereinander geschalteten Flüssigkeitsvollschlaufenreaktoren zu verwenden. Bei diesem Polymerisationsverfahren wird das Comonomer in den ersten Reaktor eingespeist und die Polymere hoher und niedriger Molmasse im ersten bzw. zweiten Reaktor hergestellt. Das Einführen von Comonomer in den ersten Reaktor führt zum Einbauen des Comonomers in die Polymerketten, was wiederum dazu führt, dass die Fraktion von relativ hoher Molmasse im ersten Reaktor gebildet wird. Im Gegensatz dazu wird kein Comonomer absichtlich in den zweiten Reaktor eingeführt und anstatt dessen liegt eine höhere Konzentration an Wasserstoff in dem zweiten Reaktor vor, um die Bildung der Fraktion niedriger Molmasse darin zu ermöglichen.

[0010] Diese früheren Verfahren leiden an dem technischen Nachteil, dass etwas unreakiertes Comonomer vom ersten Reaktor in den zweiten Reaktor hindurchgehen kann, um mit dem Ethylenmonomer darin zu reagieren, was zu einer Erhöhung der Molmasse der im zweiten Reaktor hergestellten Fraktion führt. Dadurch kann wiederum die Bimodalität der Molmassenverteilung der kombinierten Polymere hoher und niedriger Molmasse verschlechtert werden, was zu einer Reduzierung der mechanischen Eigenschaften führt.

[0011] US 5,276,115 offenbart ein Verfahren, das das Inkontaktbringen von mindestens einem Mono-1-Olefin, einem ein Übergangsmetall umfassenden Katalysator und Wasserstoff in einem ersten Reaktor unter Bildung eines Polymers niedriger Molmasse umfasst. Das Polymer niedriger Molmasse aus dem ersten Reaktor, Monomer, Comonomer, Katalysator und Cyclopentadienylverbindung werden des Weiteren in einen zweiten Reaktor eingeführt.

[0012] Die vorliegende Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren für das Herstellen von Polyethylen mit einer breiten Molmassenverteilung, insbesondere einer bimodalen Molmassenverteilung bereitzustellen, bei dem einige der oben besprochenen Probleme des Stands der Technik überwunden oder zumindest gemildert werden.

[0013] Dementsprechend bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Hochdichtepolyethylen in Anwesenheit eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems in zwei Flüssigkeitsvollschlaufenreaktoren in Serie, wobei in einem ersten Reaktor ein erstes Polyethylenprodukt im Wesentlichen polymerisiert wird durch Homopolymerisation von Ethylen und Wasserstoff, wahlweise mit einem geringeren Copolymerisationsgrad von Ethylen mit einem alpha-olefinischen Comonomer, umfassend 3 bis 8 Kohlenstoffatome, und in einem zweiten Reaktor, der serienmäßig mit dem ersten Reaktor stromabwärts davon verbunden ist, wird ein zweites Polyethylenprodukt copolymerisiert aus Ethylen und einem alpha-olefinischen Comonomer umfassend 3 bis 8 Kohlenstoffatome, und ein Hydrierungskatalysator wird in die Reaktanden stromabwärts des ersten Reaktors eingeführt.

[0014] Bevorzugt wird der Hydrierungskatalysator in den Verfahrensstrom eingeführt, der von dem ersten Reaktor zu dem zweiten Reaktor geht.

[0015] Der Copolymerisationsgrad des ersten Reaktors ist auf eine Menge begrenzt, wodurch das erste Polyethylenprodukt eine Dichte von nicht weniger als $0,960 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

[0016] Die vorliegende Erfindung ist auf der erstaunlichen Entdeckung des betreffenden Erfinders gegründet, dass die Herstellung von Fraktionen von jeweils geringer und hoher Molmasse eines Polyethylens in den ersten bzw. zweiten Reaktoren von zwei Flüssigkeitsvollschlaufenreaktoren in Serie unerwarteterweise Hochdichtepolyethylen mit einer bimodalen Molmassenverteilung mit verbesserten mechanischen Eigenschaften liefern kann.

[0017] Ohne durch die Theorie eingeschränkt zu werden, glaubt man, dass diese unerwartete technische Wirkung sich aus der Abwesenheit oder Anwesenheit von Comonomer in nur geringen Mengen im ersten Reaktor ergibt, was zu einer verlässlichen Polymerisation der Polyethylenfraktion niedriger Molmasse darin führt und die Zugabe einer beträchtlichen Menge Comonomer zum zweiten Reaktor in Verbindung mit dem Verbrauch von Wasserstoff vor oder beim Eintreten in den zweiten Reaktor unter Bildung von Ethan durch die Zugabe des Hydrierungskatalysators zu einer verlässlichen Copolymerisation der Polyethylenfraktion hoher Molmasse mit guten mechanischen Eigenschaften führt.

[0018] Bei den bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren werden die Homopolymerisations- und Copolymerisationsverfahren in der flüssigen Phase in einem inerten Verdünnungsmittel durchgeführt, wobei die Reaktanden Ethylen und Wasserstoff für die Homopolymerisation und Ethylen und ein alpha-olefinisches 3 bis 8 Kohlenstoffatome umfassendes Comonomer für die Copolymerisation umfassen. Das Comonomer kann unter 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Hepten und 1-Octen ausgewählt werden. Das inerte Verdünnungsmittel kann Isobutan umfassen.

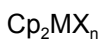
[0019] Bevorzugt werden die Homopolymerisations- und Copolymerisationsverfahren bei einer Temperatur von 50 bis 120°C, noch bevorzugter von 60 bis 110°C unter einem absoluten Druck von 1 bis 100 bar durchgeführt. Typischerweise wird die Homopolymerisation im ersten Reaktor bei einer höheren Temperatur als die Copolymerisation im zweiten Reaktor durchgeführt.

[0020] In dem ersten Reaktor umfasst das Ethylenmonomer bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht des Ethylenmonomers in dem inerten Verdünnungsmittel bezogen, und der Wasserstoff umfasst 0,1 bis 2 Mol-% auf der gleichen Basis. Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung im ersten Reaktor umfasst 1 Gew.-% Ethylen und 0,8 Mol-% Wasserstoff. Wird ein geringerer Grad von Copolymerisation auch im ersten Reaktor durchgeführt, so wird ein alphaolefinisches Comonomer, wie oben beschrieben, ebenfalls in den ersten Reaktor eingeführt. Der Anteil an eingeführtem Comonomer ist auf eine Menge begrenzt, bei der die Dichte des im ersten Reaktor hergestellten Polyethylens mindestens 0,96 g/cm³ beträgt. Das Polymerisationsprodukt aus dem ersten Reaktor weist bevorzugt einen Schmelzindex MI2 von 5 bis 200 g/10 min., noch bevorzugter von 25 bis 100 g/10 min. auf, wobei der zu messende Schmelzindex MI2 mit Hilfe der Verfahren von ASTM D1238 unter Anwendung einer Belastung von 2,16 kg bei einer Temperatur von 190°C bestimmt wird. Der Schmelzindex MI2 ist allgemein gesprochen umgekehrt bezeichnend für die Molmasse des Polymers. Anders ausgedrückt ist ein niedriger Schmelzindex für eine hohe Molmasse des Polyethylens und umgekehrt bezeichnend. Typischerweise weist das in dem ersten Reaktor hergestellte Polyethylen eine Dichte von mehr als 0,96 g/cm³, noch typischer von ca. 0,97 g/cm³ auf. Bevorzugt umfasst die im ersten Reaktor hergestellte Polyethylenfraktion niedriger Molmasse 30 bis 70 Gew.-%, noch typischer ca. 50 Gew.-%, auf das gesamte, in den ersten und zweiten hintereinander geschalteten Reaktoren hergestellte Polyethylen bezogen, auf.

[0021] Im zweiten Reaktor wird das Comonomer, wie oben beschrieben, in beträchtlichen Mengen im Vergleich mit dem ersten Reaktor in den zweiten Reaktor eingeführt und zusätzlich wird ein Hydrierungskatalysator mit einer geringen Aktivität bezüglich der Polymerisation von Polyethylen stromabwärts vom ersten Reaktor bevorzugt in den Prozessstrom, der vom ersten Reaktor zum zweiten Reaktor geht, eingeführt. Der Hydrierungskatalysator hat die Wirkung, Wasserstoffgas in diesem Prozessstrom unter Bildung von Ethan zu verbrauchen, wobei wiederum die Wasserstoffkonzentration im zweiten Reaktor bevorzugt im Wesentlichen auf Null reduziert wird. Dementsprechend wird bei dem im zweiten Reaktor durchgeführten Copolymerisationsvorgang das Copolymer, bei dem es sich typischerweise um 1-Hexen handelt, mit dem Ethylenmonomer unter Bildung einer Polyethylenfraktion hoher Molmasse in dem zweiten Reaktor auf steuerbare Weise reagiert.

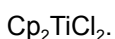
[0022] Bevorzugt ist die Temperatur im zweiten Reaktor niedriger als diejenige im ersten Reaktor, beispielsweise liegt die Temperatur im zweiten Reaktor bei 75°C im Gegensatz zu 100°C im ersten Reaktor. Bevorzugt umfasst das Ethylenmonomer 0,1 bis 2 Gew.-%, typischerweise ca. 0,8 Gew.-% und das Comonomer umfasst 1 bis 3 Gew.-%, typischerweise ca. 2 Gew.-%, jeweils auf das Gesamtgewicht des Monomers und Copolymers im inerten Verdünnungsmittel bezogen.

[0023] Der Hydrierungskatalysator umfasst einen Metallocenkatalysator der allgemeinen Formel:



wobei Cp eine substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylgruppe ist, M ein Übergangsmetall der Gruppe IVB des Periodensystems oder Vanadium, X ein Halogen oder eine Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und n die Wertigkeit des Metalls M minus 2 ist.

[0024] Ein besonders bevorzugter Metallocenkatalysator umfasst



[0025] Der Metallocenkatalysator wird in den Prozessstrom in einer bevorzugten Menge von 2 bis 50 ppm, auf das Gewicht bezogen, noch bevorzugter von 2 bis 20 ppm, auf das Gewicht des inerten Verdünnungsmittels bezogen, injiziert.

[0026] Das endgültige Polyethylen, das in Mischung die Polyethylenfraktion niedriger Molmasse, die im ersten Reaktor hergestellt und durch den zweiten Reaktor hindurchgeführt worden ist, und die Polyethylenfraktion hoher Molmasse, die im zweiten Reaktor hergestellt worden ist, umfasst, weist bevorzugt einen Hochbelastungsschmelzindex, mit Hilfe des Verfahrens der ASTM D1238 unter Anwendung einer Belastung von 21,6 kg bei einer Temperatur von 190°C bestimmt, von 5 bis 40 g/10 min., noch bevorzugter von 10 bis 15 g/10 min. auf. Der Schmelzindex MI2 des Endprodukts kann im Bereich von 0,05 bis 1,0 g/10 min., bevorzugt von 0,1 bis 0,5 g/10 min. liegen. Bevorzugt weist das Endprodukt eine Reaktion unter Scherbeanspruchung (SR2) – wobei es sich um das Verhältnis der HBSI- und MI2-Werte handelt, das für die Verarbeitbarkeit der dem erfindungsgemäßen Verfahren entsprechend hergestellten Polyethylenharze repräsentativ ist – von 50 bis 180, noch bevorzugter von 60 bis 130 auf. Bevorzugt weist das Endprodukt eine Dichte von 0,935 bis 0,955 g/cm³, noch bevorzugter von 0,940 bis 0,950 g/cm³ auf. Das Endprodukt kann eine Molmassenverteilung MMV (das Verhältnis von M_w/M_z) von 10 bis 20 aufweisen.

[0027] Es hat sich erwiesen, dass das erfindungsgemäße Verfahren bimodale Hochdichtepolyethylene ergeben kann, die Eigenschaften aufweisen, durch die für die Verwendung als Polyethylenharze für die Herstellung von Rohren besonders geeignet sind. Da kein Comonomer in die Fraktion niedriger Molmasse selbst dann eingearbeitet worden ist, wenn das Polymer als Ganzes die gleiche Molmassenverteilung wie bei einem bekannten Polymer aufweist, kann das so erhaltene Polymer verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen. So bietet die klare Unterscheidung bei der Herstellung der Fraktionen niedriger und hoher Molmasse im erfindungsgemäßen Verfahren eine verbesserte Bimodalität der Molmassenverteilung, die wiederum die mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise die Schlagzähigkeit des Polyethylenharzes, wenn es für Rohre verwendet wird, verbessert.

[0028] Der Ziegler-Natta-Katalysator besteht bevorzugt aus einer Übergangsmetallkomponente (Verbindung A), bei der es sich um das Reaktionsprodukt einer Organomagnesiumverbindung mit einer Titanverbindung und einer Organoaluminiumkomponente (Verbindung B) handelt.

[0029] Als Übergangsverbindungen, die für die Zubereitung der Komponente A geeignet sind, werden vierwertige halogenierte Titanverbindungen, bevorzugt Titanverbindungen der allgemeinen Formel $TiX_n(OR)_{4-n}$ verwendet, wobei n 1 bis 4 beträgt, X für Chlor oder Brom steht und R für identische oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste, insbesondere geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, steht.

[0030] Beispiele derselben sind:

$TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_3H_7)_3Cl$, $Ti(OiC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$, $Ti(OiC_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OiC_4H_9)_3Cl$.

[0031] In einigen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Halogen-Orthotitansäureester der obigen Formel in situ durch Reagieren der entsprechenden Orthotitansäureester mit $TiCl_4$ in entsprechendem Verhältnis zuzubereiten.

[0032] Diese Reaktion wird vorteilhafterweise bei Temperaturen von 0 bis 200°C durchgeführt, wobei die obere Temperaturgrenze durch die Zersetzungstemperatur der verwendeten vierwertigen halogenierten Titanverbindung bestimmt wird; sie wird vorteilhafterweise bei Temperaturen von 60 bis 120°C durchgeführt.

[0033] Die Reaktion kann in inerten Verdünnungsmitteln, beispielsweise aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie gegenwärtig für die Niederdruckverfahren verwendet werden, wie beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan sowie aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol durchgeführt werden; hydrogenierte Dieselölfraktionen, die sorgfältig von Sauerstoff befreit worden sind, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit sind ebenfalls nützlich.

[0034] Daraufhin wird das Reaktionsprodukt von Magnesiumalkoholat und vierwertiger halogener Titanverbindung, die in Kohlenwasserstoffen unlöslich ist, von nichtreagierter Titanverbindung durch mehrmaliges Waschen mit einem der obigen inerten Verdünnungsmittel, in denen die verwendete Titan-IV-Verbindung ohne weiteres löslich ist, befreit.

[0035] Für das Zubereiten der Komponente A werden Magnesiumalkoholate, bevorzugt diejenigen der allgemeinen Formel $Mg(OR)_2$ verwendet, wobei R für identische oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht; Magnesiumalkoholate mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind bevorzugt. Beispiele derselben sind $Mg(OCH_3)_2$,

$\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Mg}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Mg}(\text{OiC}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2$.

[0036] Die Magnesiumalkoholate können durch bekannte Methoden, beispielsweise durch Reagieren von Magnesium mit Alkoholen, insbesondere einwertigen aliphatischen Alkoholen zubereitet werden.

[0037] Magnesiumalkoholate der allgemeinen Formel X-Mg-OR, wobei X für Halogen, $(\text{SO}_4)_{14}$ -Carboxylat, insbesondere Acetat von OH, steht und R die oben überbleibenden enthält, können ebenfalls verwendet werden.

[0038] Diese Verbindungen werden beispielsweise durch Reagieren von alkoholischen Lösungen der entsprechenden wasserfreien Säuren mit Magnesium erhalten.

[0039] Die Titangehalte der Komponente A können innerhalb des Bereichs von 0,05 bis 10 mg-Atomen pro Gramm Komponente A liegen. Sie können durch die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur und die Konzentration der verwendeten vierwertigen halogenierten Titanverbindung gesteuert werden.

[0040] Die Konzentration der auf der Magnesiumverbindung fixierten Titankomponente liegt vorteilhafterweise im Bereich von 0,005 bis 1,5 mMol, bevorzugt 0,03 bis 0,8 mMol pro Liter Dispersionsmittel oder Reaktorvolumen. Im Allgemeinen sind noch höhere Konzentrationen möglich.

[0041] Bei den verwendeten Organoaluminiumverbindungen kann es sich um Reaktionsprodukte von Aluminium-Trialkyl oder Aluminium-Dialkylhydriden mit Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, bevorzugt $\text{Al}(\text{iBu})_3$ oder $\text{Al}(\text{iBu}_2\text{H})$ und 4 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltende Diolefine, bevorzugt Isopren, beispielsweise Aluminiumisoprenyl handeln.

[0042] Des Weiteren sind als Komponente B chlorierte Organoaluminiumverbindungen, beispielsweise Dialkylaluminiummonochloride der Formel R_2AlCl oder Alkylaluminiumsesquichloride der Formel $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ geeignet, in welchen Formeln R für identische oder verschiedene Kohlenstoffreste, bevorzugt Alkylgruppen mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ steht.

[0043] Es ist vorteilhaft, als Komponente B Aluminiumtrialkyle der Formel AlR_3 oder Aluminiumdialkylhydride der Formel AlR_2H zu verwenden, in welchen Formeln R für identische oder verschiedene Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Alkylgruppen mit 1 bis 16, bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ oder $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ steht.

[0044] Das Organoaluminium kann in einer Konzentration von 0,5 bis 10 mMol pro Liter Reaktorvolumen verwendet werden.

[0045] Wahlweise wird ein Cokatalysator wie ein Triethylaluminium (TEAL) im ersten Reaktor beispielsweise in einer Menge von ca. 250 ppm, auf das Gewicht des inerten Verdünnungsmittels bezogen, verwendet.

[0046] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun in weiteren Einzelheiten unter Bezugnahme auf das folgende Beispiel beschrieben.

BEISPIEL 1

[0047] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wurde in zwei hintereinander geschalteten Flüssigkeitsvollschlaufenreaktoren durchgeführt. Im ersten Reaktor wurde Ethylen mit Wasserstoff in Anwesenheit von Isobutan als inertem Verdünnungsmittel polymerisiert und die Mengen Ethylen, Wasserstoff und Isobutan sind in Tabelle 1 angegeben. Es lag kein Comonomer vor. Der Katalysator umfasste einen Titankatalysator vom Ziegler-Natta-Typ auf einem Magnesiumdichloridträger, wobei der Katalysator 6,5 Gew.-% Ti, 13,8 Gew.-% Mg und 51,4 Gew.-% Cl umfasste, zusammen mit einem Cokatalysator aus TEAL in der in Tabelle 1 angegebenen Menge.

[0048] Die Eigenschaften des durch Reaktor 1 hergestellten Polyethylenharzes wurden analysiert und es ist aus Tabelle 1 ersichtlich, dass das Polyethylenharz einen Schmelzindex MI2 von 62 g/10 min aufweist, was eine relativ niedrige Molmasse für das Polymer, jedoch eine relativ hohe Dichte von mehr als 0,970 g darstellt. Der Reaktor 1 bildete 50 Gew.-% der Gesamtmenge des sowohl durch Reaktor 1 als auch Reaktor 2 hergestellte endgültigen Polyethylenharzprodukts.

[0049] Die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 42 bar durchgeführt.

[0050] Daraufhin wurde der Prozesstrom, einschließlich des im ersten Reaktor hergestellte Polyethylenharzes und des Katalysators in den zweiten Reaktor überführt, der unter Polymerisationsbedingungen bei einer niedrigeren Temperatur, und zwar von 75°C, als der im ersten Reaktor angewendeten und bei einer Druck von 42 bar betrieben wurde. Vor Eingang in den zweiten Reaktor wurde ein Metallocenkatalysator, insbesondere Cp_2TiCl_2 , in den Prozesstrom in einer in Tabelle 2 angegebenen Menge eingeführt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass diese Zugabe des Metallocenkatalysators die Hydrierung des Ethylens durch den Wasserstoffgehalt des Prozesstroms unter Bildung von Ethan verursachte, wobei im zweiten Reaktor kein Wasserstoff übrig blieb. Ein Comonomer der Form 1-Hexen wurde in den zweiten Reaktor in einer in Tabelle 1 angegebenen Menge eingeführt.

[0051] Beim Polymerisationsvorgang im zweiten Reaktor wurde eine Polyethylenfraktion relativ hoher Molmasse gebildet. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften des Endprodukts angegeben. Es ist zu ersehen, dass der Schmelzindex des Endprodukts im Vergleich mit dem im ersten Reaktor gebildeten Produkt niedriger ist, was die Bildung einer Fraktion hoher Molmasse im zweiten Reaktor anzeigt.

[0052] Das Polyethylenharz wurde daraufhin zu einem Rohr mit einem Durchmesser von 63 mm verformt, das daraufhin einem Kerbdrucktest EN33479 entsprechend unterzogen wurde, bei dem das Rohr im Innern einem Druck von 4,6 MPa bei einer Temperatur von 80°C unterworfen wurde. Das Rohr überstand diesen Kerbdrucktest für eine Zeitspanne von mehr als 1600 Stunden bevor es versagte. Das weist auf gute mechanische Eigenschaften des Rohrhharzes hin.

VERGLEICHBSBEISPIELE 1 und 2

[0053] Bei den Vergleichsbeispielen wurde die Fraktion hoher Molmasse im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Verfahren in einem ersten Reaktor durch Einführen von 1-Hexen und Ethylenmonomer in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen in den ersten Reaktor und im Wesentlichen bei Abwesenheit von Wasserstoff im ersten Reaktor gebildet. Das ergab eine Polyethylenfraktion relativ hoher Molmasse aus dem ersten Reaktor, wobei das Polyethylen für das Vergleichsbeispiel 1 einen HBSI von 0,33 g/10 min. und eine Dichte von 0,926 g/cm³ und bei Vergleichsbeispiel 2 einen HBSI von ca. 0,22 g/10 min. und eine Dichte von ebenfalls von 0,926 g/cm³ aufwies. Daraufhin wurde der Prozesstrom an den zweiten Reaktor überführt, in dem kein Hydrierungskatalysator oder zusätzliches Comonomer zugegeben und der Wasserstoffgehalt wesentlich erhöht wurde unter Bildung einer Polyethylenfraktion niedriger Molmasse im Wesentlichen durch Homopolymerisation von Ethylen im zweiten Reaktor.

[0054] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, sind die Eigenschaften, was den HBSI und die Dichte der endgültigen Polyethylenharze aus Vergleichsbeispielen 1 und 2 anbetrifft, im Wesentlichen den entsprechenden HBSI- und Dichtewerten des endgültigen Polyethylenharzes aus Beispiel 1 ähnlich. Die Molmassenverteilung des den Vergleichsbeispielen 1 und 2 entsprechend hergestellten Polyethylenharzes ist wesentlich breiter als diejenige des Beispiel 1 entsprechend hergestellten Polyethylenharzes. Wie aus den Eigenschaften eines Rohrs im Kerbdrucktest, wenn die Polyethylenharze der Vergleichsbeispiele dem gleichen Kerbdrucktest wie das Harz aus Beispiel 1 unterzogen wurden, ersichtlich ist, versagte das Polyethylenrohr bei Vergleichsbeispiel 1 jedoch durch ein Versagen der Dehnbarkeit nach nur 48 bzw. 66 Stunden und das Polyethylenharz aus Vergleichsbeispiel 2 versagte im Kerbtest durch Sprödbbruch nach einer Zeitspanne von nur 318 Stunden. Jedes dieser Kerbtestergebnisse für Vergleichsbeispiel 1 und 2 ist signifikant schlechter als das Ergebnis für Beispiel 1. Das zeigt die eindeutigerweise verbesserten mechanischen Eigenschaften des dem erfindungsgemäßen Verfahren entsprechend hergestellten Polyethylenharzes. Eine derartige technische Verbesserung dieser mechanischen Eigenschaften wäre aufgrund des Zweistufenpolymerisationsverfahrens des Stands der Technik für die Verwendung von bimodalen HDPE-Harzen, wie oben besprochen, nicht voraussagbar gewesen.

BEISPIELE 2 BIS 5

[0055] Es wurden die Beispiele 2 bis 5 durchgeführt, die Modifikationen des Verfahrens von Beispiel 1, hauptsächlich durch die Verwendung von Triisobutylaluminium (TIBAL) anstatt TEAL beim Polymerisationsvorgang und in Beispiel 5 die Verwendung eines geringeren Copolymerisationsgrads im ersten Reaktor im Gegensatz zu der ausschließlichen Homopolymerisation im ersten Reaktor bei Beispielen 1 bis 4 umfasste. Für jedes der Beispiele 2 bis 5 sind die Betriebsbedingungen, die Eigenschaften des im ersten Reaktor hergestellten Polyethylens und die Eigenschaften des Endprodukts angegeben.

[0056] Es ist ersichtlich, dass Beispiele 2 bis 5 zur Bildung von Polyethylen führte, das geringere HBSI-Werte als das aus Beispiel 1, jedoch eine ähnliche Dichte und eine leicht höhere Molmassenverteilung aufwies. Die Reaktion unter Scherbeanspruchung der Produkte aus den Beispielen 2 bis 5 ist höher als diejenige aus Beispiel 1, was eine verbesserte Verarbeitbarkeit dieser Polymere anzeigt. Die Verwendung eines geringeren Copolymerisationsgrads bei Beispiel 5 führte zu einer Dichte des im ersten Reaktor gebildeten Polyethylens von $0,965 \text{ g/cm}^3$, was geringer ist als bei den anderen Beispielen. Der Polymerisationsgrad im ersten Reaktor ist so begrenzt, dass die Dichte des copolymerisierten Polyethylens nicht weniger als $0,96 \text{ g/cm}^3$ beträgt, denn sonst ist der wesentliche Unterschied zwischen dem im ersten Reaktor gebildeten Anteil niedriger Molmasse und dem im zweiten Reaktor hergestellten Anteil hoher Molmasse reduziert, wodurch die Bimodalität des Endpolymers reduziert wird.

TABELLE 1

| | Beispiele | | | | | Vergleichsbeispiele | |
|---|-----------|-------|-------|-------|------|---------------------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 |
| <u>Reaktor 1</u> | | | | | | | |
| Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 75 | 75 |
| TEAL (ppm) | 250 | 0 | 0 | 0 | 0 | 200 | 250 |
| TIBAL (ppm) | 0 | 330 | 340 | 400 | 405 | 0 | 0 |
| C_2 (kg/h) | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,6 | 3,6 | 3,7 | 3,4 |
| C_4 (cm^3/h) | 0 | 0 | 0 | 0 | 66 | 991 | 700 |
| H_2 (Nl/h) | 50 | 60 | 70 | 100 | 100 | 0,1 | 0,1 |
| IC_4 (kg/h) | 30 | 26 | 26 | 26 | 26 | 30 | 30 |
| <u>Abgas</u> | | | | | | | |
| C_2 (Gew.-%) | 0,39 | 0,99 | 1,01 | 1,63 | 1,27 | 0,44 | 0,38 |
| C_6 (Gew.-%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,13 | 1,59 | 1,2 |
| <u>Flockenreaktor 1</u> | | | | | | | |
| Ml_1 (g/10') | 62 | 27 | 52 | 60 | 63 | - | - |
| HBSI (g/10') | - | - | - | - | - | 0,33 | 0,22 |
| Dichte (g/cm^3) | >,970 | 0,968 | 0,968 | 0,968 | 0,96 | 0,926 | 0,926 |

| | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % Reaktor 1 | 50 | 48 | 48 | 50 | 50 | 49 | 48 |
| <u>Reaktor 2</u> | | | | | | | |
| Temperatur (°C) | 75 | 80 | 80 | 80 | 80 | 95 | 95 |
| Cp ₂ TiCl ₃ (ppm) | 6 | 17 | 20 | 42 | 43 | - | - |
| C ₂ (kg/h) | 3,8 | 3,5 | 3,5 | 3,2 | 3,2 | 4,0 | 4,2 |
| C ₆ (cm ³ /h) | 1622 | 1696 | 1753 | 2486 | 2619 | 0 | 0 |
| H ₂ (Nl/h) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 253 | 376 |
| iC ₄ (kg/h) | 7 | 11 | 11 | 11 | 11 | 7 | 7 |
| <u>Abgas</u> | | | | | | | |
| C ₂ (Gew.-%) | 0,56 | 0,82 | 0,75 | 1,12 | 0,87 | 1,1 | 1,9 |
| C ₆ (Gew.-%) | 1,7 | 2,46 | 2,38 | 3,56 | 3,51 | 0,59 | 0,67 |
| H ₂ (Mol-%) | 0,006 | 0,001 | 0,004 | 0,001 | 0 | 1,2 | 2,3 |
| <u>Endprodukt</u> | | | | | | | |
| HBSI | 19,6 | 10,6 | 14,0 | 13,5 | 12,7 | 20,5 | 18,7 |
| Ml ₂ | 0,24 | 0,10 | 0,15 | 0,13 | 0,10 | 0,11 | 0,08 |
| SR ₂ | 82 | 106 | 93 | 104 | 127 | 186 | 238 |
| Dichte (g/cm ³) | 0,947 | 0,947 | 0,948 | 0,947 | 0,945 | 0,945 | 0,949 |
| Mn (kDa) | 15,8 | 17,9 | 17,3 | 16,5 | 17 | 9,4 | 10,4 |
| Mw (kDA) | 212 | 271 | 244 | 247 | 279 | 265 | 306 |
| Mz (kDA) | 1440 | 1843 | 1623 | 1537 | 2059 | 2126 | 2589 |
| MWD | 13,1 | 15,2 | 14,1 | 15,0 | 16,4 | 28,2 | 29,4 |
| <u>Rohreigenschaften</u> | | | | | | | |
| D 63mm/4.6MPa/80°C | | | | | | | |
| + eingekerbt | | | | | | | |
| Zeitspanne vor dem >1600 | | | | | | 48 | 381 |
| Versagen (h) | | | | | | | |
| | | | | | | 66 | |

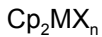
Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Hochdichtepolyethylen in der Anwesenheit, eines Ziegler-Natta Katalysatorsystems in zwei Flüssigkeitsvollschlaufenreaktoren in Serie, wobei in einem ersten Reaktor ein erstes Polyethylenprodukt im wesentlichen polymerisiert wird durch Homopolymerisation von Ethylen und Wasserstoff, wahlfrei mit einem geringeren Copolymerisationsgrad von Ethylen mit einem alpha-olefinischen Comonomer, umfassend 3 bis 8 Kohlenstoffatome, wobei der Copolymerisationsgrad in dem ersten Reaktor auf eine Menge

begrenzt ist, wodurch das erste Polyethylenprodukt eine Dichte von nicht weniger als $0,960 \text{ g/cm}^3$ hat, und in einem zweiten Reaktor, serienmäßig mit dem ersten Reaktor stromabwärts davon verbunden, wird ein zweites Polyethylenprodukt copolymerisiert aus Ethylen und einem alpha-olefinischen Comonomeren, umfassend 3 bis 8 Kohlenstoffatome, und ein Hydrierungskatalysator wird in die Reaktanten stromabwärts des ersten Reaktors eingeführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Hydrierungskatalysator in den Verfahrensstrom eingeführt wird, der von dem ersten Reaktor zu dem zweiten Reaktor geht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Hydrierungskatalysator einen Metallocenkatalysator der allgemeinen Formel:



umfaßt, wobei Cp eine substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylgruppe ist, M ist ein Übergangsmetall aus Gruppe IVB des Periodensystems oder Vanadium, X ist ein Halogen oder eine Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und n ist die Wertigkeit des Metalls M minus 2.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Metallocenkatalysator Cp_2TiCl_2 umfaßt, wobei Cp eine substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylgruppe ist.

5. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Comonomer 1-Hexen umfaßt.

6. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Homopolymerisations- und Copolymerisationsverfahren bei einer Temperatur von 60 bis 110°C unter einem absoluten Druck von 1 bis 100 Bar durchgeführt werden, und die Homopolymerisation in dem ersten Reaktor wird bei einer höheren Temperatur als die Copolymerisation in dem zweiten Reaktor durchgeführt.

7. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei in dem ersten Reaktor das Ethylenmonomer vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Ethylenmonomeren in einem inerten Verdünnungsmittel, umfaßt, und der Wasserstoff umfaßt 0,1 bis 2 Molprozent auf der gleichen Basis.

8. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die niedrigmolekulargewichtige Polyethylenfraktion, hergestellt in dem ersten Reaktor, 30 bis 70 Gew.-% des gesamten Polyethylens, hergestellt in den ersten und zweiten serienmäßig verbundenen Reaktoren, umfaßt.

9. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei in dem zweiten Reaktor das Ethylenmonomer 0,1 bis 2 Gew.-% umfaßt, und das Comonomer umfaßt 1 bis 3 Gew.-%, jeweils basierend auf dem Gesamtgewicht des Monomeren und Comonomeren in einem inerten Verdünnungsmittel.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen