(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-506916
(P2004-506916A)
(43)公表日　平成16年3月4日(2004.3.4)

(51)Int.Cl.[7]		F I			テーマコード（参考）
G01F	23/288	G01F	23/28	C	2F014
B01J	8/00	B01J	8/00	Z	4G070
C08F	2/34	C08F	2/34		4J011

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 48 頁）

(21)出願番号　特願2002-520936(P2002-520936)
(86)(22)出願日　平成13年8月22日(2001.8.22)
(85)翻訳文提出日　平成15年2月24日(2003.2.24)
(86)国際出願番号　PCT/EP2001/009683
(87)国際公開番号　WO2002/016019
(87)国際公開日　平成14年2月28日(2002.2.28)
(31)優先権主張番号　100 41 813.9
(32)優先日　平成12年8月25日(2000.8.25)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(71)出願人　501468046
バセル　ポリオレフィン　イタリア　エス．ピー．エー．
Ｂａｓｅｌｌ　Ｐｏｌｉｏｌｅｆｉｎｅ　Ｉｔａｌｉａ　Ｓ．ｐ．Ａ．
イタリア、２０１２４　ミラノ、ヴィア　ペルゴレシ　２５
Ｖｉａ　Ｐｅｒｇｏｌｅｓｉ　２５，２０１２４　Ｍｉｌａｎｏ，Ｉｔａｌｙ
(74)代理人　100065248
弁理士　野河　信太郎
(72)発明者　ビデル，ヴォルフガンク
ドイツ、マンハイム　６８１５８、１８、ゲー　７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】反応器の充填レベルの測定方法

(57)【要約】
電離放射線を発する放射線源および対応する検出器を備えている少なくとも一つの測定機を反応器内の相界面まで運びそこに可撓的に設置して、放射線後方散乱測定法で相界面を測定することによって、反応器内のそれぞれの相界面を電離放射線で測定する、連続的に操作される重合工程中の反応器の充填レベルを測定する反応器の充填レベルを測定する方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
電離放射線を発する放射線源および対応する検出器を備えている少なくとも一つの測定機を反応器内の相界面まで運びそこに可撓的に設置して、放射線後方散乱測定法で相界面を測定することによって、反応器内のそれぞれの相界面を電離放射線で測定する、連続的に操作される重合工程中の反応器の充填レベルを測定する反応器の充填レベルを測定する方法。
【請求項２】
放射線源と検出器を備えている測定機を反応器内の相界面まで運びそこに可撓的に設置する請求項１に記載の方法。
【請求項３】
それぞれ放射線源と検出器を備えている複数の測定機を、反応器の充填レベルを測定するため、反応器内の異なる場所であるが相界面の近くに配置して、相界面に最も近い測定機を使用して測定を行う請求項１に記載の方法。
【請求項４】
放射線を発する放射線源を使用する請求項１～３のいずれかに記載の方法。
【請求項５】
シンチレーションカウンターを検出器として使用する請求項１～４のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
C_2－C_8－アルキ－１－エン類の連続重合に使用する請求項１～５のいずれかに記載の方法。
【請求項７】
気相重合工程で使用する請求項１～６のいずれかに記載の方法。
【請求項８】
チタン含有固体成分ａ）を、有機アルミニウム化合物の形態の共触媒ｂ）および電子供与化合物ｃ）とともに含有するチーグラー・ナッタ触媒系によって実施される重合工程で利用される請求項１～７のいずれかに記載の方法。
【請求項９】
メタロセン化合物類または重合活性金属錯体類に基づいたチーグラー・ナッタ触媒系によって実施される重合工程で利用される請求項１～８のいずれかに記載の方法。
【請求項１０】
それぞれの反応器が、電離放射線を発する放射線源および対応する検出器を備えている少なくとも一つの測定機を有し、そしてその測定機が反応器内の相界面に可撓的に設置されそして反応器の充填レベルが放射線後方散乱測定法によって測定される、反応器内のそれぞれの相界面を電離放射線で測定することによって、連続的に操作される重合工程中の反応器の充填レベルを測定する装置。
【請求項１１】
放射線源と検出器を備えている測定機が、反応器内の相界面に設置される可動ロッドに取り付けられている請求項１０に記載の装置。
【請求項１２】
それぞれ放射線源と検出器を備えている複数の測定機が、反応器内の異なる場所であるが相界面の近くに設置される請求項１０に記載の装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、電離放射線を発する放射線源および対応する検出器を備えた少なくとも一つの測定機を相界面まで運んでそこに可撓式に設置して、相界面を放射線後方散乱測定法（ｒａｄｉｏａｃｔｉｖｅ ｂａｃｋｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ ｍｅａｓｕｒｅｍｅｎｔ）で測定することによって反応器中のそれぞれの相界面を電離放射線で測定する、連続的に操作される重合工程における反応器の充填レベルを測定する反応器の充填レベルを測定する方法

に関する。
【０００２】
また、本発明は、連続して操作される重合工程における反応器の充填レベルの測定装置に関する。
【０００３】
連続重合工程は、通常、液相、スラリー、バルクまたは気相で行われる。このような工程に存在する反応混合物は、流動床として操作されるか（ヨーロッパ特許ＥＰ－Ｂ００８９６９１）または可動撹拌器によって運動状態に保持されている。このような目的のために、例えば自立型のらせん撹拌器が好適である（ヨーロッパ特許ＥＰ－Ｂ０００５１２およびＥＰ－Ｂ０３１４１７）。
【０００４】
反応器の充填レベルを測定することは、その測定なしでは、安定した圧力と温度の条件、したがって一定の製品品質を達成することが困難であるから、連続的に操作される重合工程を良好に制御するのに極めて重要である。
【０００５】
多くの重合反応器では、反応器の充填レベルすなわち反応媒体とその上の媒体との間の相界面は、放射線吸収測定法（ｒａｄｉｏａｃｔｉｖｅ ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ ｍｅａｓｕｒｅｍｅｎｔ）によって測定することが多い。この方法は、反応器の外壁上に設置されるかまたは反応器内の中央チューブ内に設置される点放射線源またはロッド放射線源を使用して実施される。それぞれの検出器が、反応器壁または反応器の蓋の領域の各種の場所に配置される。放射線が反応媒体を通って走行する距離が、反応器の充填レベルによって変化し、かつ反応媒体が、その上の媒体より強く放射線を吸収するので、反応媒体のそれぞれの充填高さは、検出器に衝突する残留放射線から求めることができる。
【０００６】
放射線吸収測定法には欠点がある。すなわち、反応媒体の放射線吸収が強いため、特に市販の気相反応器の場合、放射線が全反応器を通過することが不可能になるので、小領域しか測定できない。この欠点は、放射線が同様に通過しなければならない反応器壁や中央チューブの金属に吸収されることによって悪化する。また、放射線防護法令も放射線吸収測定方法の測定範囲を制限するため放射線源の強度は限定しなければならないという事実がある。
【０００７】
放射線吸収測定法は、とりわけ放射線減と検出器の配列および重合工程および得られる重合体のパラメータに強く依存している相対的な測定法である。したがって、例えば、撹拌される固定床の吸収は、かさ密度、使用される重合体のタイプ、循環ガスの量、微細ダストの生成、反応器の生産量および固定床の形態に依存している。気相の吸収は、とりわけ気体の密度とその組成に依存し、また反応器の圧力と温度にも依存している。
【０００８】
連続的に操作される重合工程の不正確さ、相対的測定および不調に対する大きな感度によって圧力と温度の変動が起こり、この変動は、安定した工程条件および得られる重合体の一定の製品品質を保証するため手動操作で除かねばならない。その上、特に撹拌固定床での気相重合の場合、反応器中の固定床の絶対量の変動がみられ、これは、充填レベルを上下することによってもう一度修正しなければならない。反応器の優れた操作を行うため、絶対充填レベルを知ることは有用であろう。
【０００９】
本発明の目的は、前記欠点を除き、そしてそれぞれの相界面を直接にかつ絶対的に測定できるようにする、連続的に操作される重合工程の反応器の充填レベルの最も簡単な測定法を開発することである。さらに、本発明の目的は、反応器の充填レベルのこのような測定を行うのに適切な装置の開発も含むものである。
【００１０】
我々は、この目的が、電離放射線を発する放射線源および対応する検出器を備えた少なく

とも一つの測定機を反応器内の相界面まで運んでそこに可撓的に設置して、相界面を放射線後方散乱測定法で測定することによって反応器の充填レベルを測定する、反応器のそれぞれの相界面を電離放射線で測定する、連続的に操作される重合工程の反応器の充填レベルを測定する新規な方法で達成されることを見出したのである。

【００１１】

本発明の方法では、電離放射線を発する放射線源および対応する検出器を備えた少なくとも一つの測定機を使用する。放射線源と検出器は所望により、１または２以上のシールド、例えば鉛体によって互いに隔離することができる。適切な放射線源は、とりわけセシウム^{137}またはコバルト^{60}放射線源などの放射線放出体または他の通常の中性子源である。使用できる検出器は、とりわけ、ガイガー・ミューラー計数器、シンチレーション計数器または放出される放射線を検出できる一般的な検出器である。

【００１２】

本発明の方法によれば、このような測定機は、反応器の相界面まで運ばれそこで可撓的に設定される。このことは、とりわけ、放射線源と検出器を備えた測定機を、重合を始める前に、反応器の相界面まで運びそこに可撓的に設置することによって達成できる。例えば、移動可能なロッドを使用することは、この目的を達成するのに有用であろう。しかし、上記のことは、それぞれ、放射線源と検出器を備えている複数の測定機を、反応器の充填レベルを測定するため、反応器内の異なる場所であるが相界面の近くに配置して、相界面に最も近い測定機を使用して測定を行うことによって達成することもできる。特定の製品と工程のパラメータに対応して、所望により、異なる測定機を使用できる。この目的のため使用される放射線源と検出器を備えた測定機は市販されている。

【００１３】

反応器の充填レベルを測定する場合、相界面は放射線後方散乱測定法によって測定される。この測定法では、密度が比較的低い反応媒体例えば気体が、密度が高い反応媒体、例えば撹拌されている固定床より低い放射線後方散乱性を常に示すことを利用する。

【００１４】

本発明の方法は、連続的に操作される重合工程、特に、液相、スラリー、バルクまたは気相の工程の反応器の充填レベルを測定するのに有用である。本発明の方法は、とりわけ、末端ビニル基を有する単量体で製造される各種重合体を製造する場合に利用できる。方法は、C_2－C_8－アルキ－１－エン類、およびビニル芳香族単量体例えばスチレンまたはα－メチルスチレンの重合体を製造する場合に特に有用である。

【００１５】

適切なC_2－C_8－アルキ－１－エン類は、特に、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテンおよび１－オクテンであり、エチレン、プロピレンまたは１－ブテンを使用することが好ましい。本発明の方法は、C_2－C_8－アルキ－１－エン類の単独重合体、またはC_2－C_8－アルキ－１－エン類の共重合体（好ましくは、共重合される、８個までの炭素原子を有する他の１－アルケン類は３０重量％まで）を製造する場合に使用できる。本発明の目的を達成するため、用語「共重合体」は、ランダム共重合体およびブロック共重合体もしくは耐衝撃性改良共重合体の両者を意味する。

【００１６】

一般に、本発明の方法は、少なくとも一つの反応領域で利用され、そして特性の異なる重合体類が生成されるほどに重合条件が反応領域間で異なる２以上の反応領域で採用されることが多い。単独重合体またはランダム共重合体の場合、その異なる特性は、例えばモル質量である。すなわち、モル質量が異なる重合体がそれら反応領域で生成してモル質量分布が広くなる。それらの反応領域では、異なる単量体または単量体組成物を重合させることが好ましい。その結果、ブロック共重合体または耐衝撃性改良共重合体が通常もたらされる。

【００１７】

本発明の方法は、プロピレンの単独重合体またはプロピレンに８個までの炭素原子を有す

る他の１－アルケン類を３０重量％まで共重合させた共重合体を製造する際の反応器の充填レベルを測定するのに特に好適である。プロピレンのこのような共重合体は、ブロック共重合体または耐衝撃性改良共重合体のランダム重合体である。プロピレンの共重合体がランダム構造である場合、その共重合体は、８個までの炭素原子を有する他の１－アルケン類、特にエチレン、１－ブテンまたはエチレンと１－ブテンの混合物を１５重量％で好ましくは６重量％まで一般に含有している。

【００１８】

プロピレンのブロック共重合体または耐衝撃性改良共重合体は、プロピレン単独重合耐またはプロピレンと８個までの炭素原子を有する他の１－アルケン類（１５重量％まで好ましくは６重量％まで）との共重合体が第一段階で製造され、次に第二段階で、１５～８０重量％のエチレンを含有するプロピレン－エチレン共重合体（この共重合体はさらに他のC_4－C_8－アルキ－１－エン類を含有していることがある）が、第一段階で生成した重合体の上に重合する重合体である。一般に、第一段階で生成した重合体の上に重合するプロピレン－エチレン共重合体の量は、第二段階で生成する共重合体が最終生成物の３～６０重量％を構成している量である。

【００１９】

本発明の方法は、とりわけ、気相で、すなわち流動床または撹拌気相で重合中の反応器の充填レベルを測定するのに使用できる。

【００２０】

本発明の反応器の充填レベルを測定する方法が、C_2－C_8－アルキ－１－エン類の重合体の製造に利用される場合、その重合は、チーグラー・ナッタ触媒系によって行うことが好ましい。この場合、特に、チタン含有固体成分ａ）を、有機アルミニウム化合物の形態の共触媒ｂ）および電子供与化合物ｃ）とともに含有する触媒系が使用される。

【００２１】

しかし、本発明の方法は、メタロセン化合物類または重合活性金属錯体に基づいたチーグラー・ナッタ触媒系によって重合中の反応器の充填レベルを測定するのにも使用できる。

【００２２】

該チタン含有固体成分ａ）を製造する場合、３価または４価のチタンのハロゲン化物またはアルコキシド類をチタン化合物として一般に使用する。チタンアルコキシドハロゲン化物化合物または各種チタン化合物の混合物も使用できる。ハロゲンとして塩素を含有するチタン化合物を使用することが好ましい。さらに、チタンに加えてハロゲンだけを含有するハロゲン化チタン類、特に塩化チタン類そして特に四塩化チタンが好ましい。

【００２３】

該チタン含有固体成分ａ）は、好ましくは少なくとも１種のハロゲン含有マグネシウム化合物を含有している。本発明の目的を達成するためのハロゲンは塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素であり、好ましくは臭素であり、そして特に塩素である。このハロゲン含有マグネシウム化合物は、該チタン含有固体成分ａ）の製造中に直接使用されるかまたはそれを製造中に形成される。該チタン含有固体成分ａ）を製造するのに適切なマグネシウム化合物は特に塩化マグネシウム類であり、特に二塩化マグネシウムまたは二臭化マグネシウムまたはハロゲン化物が通常の方法例えばハロゲン化剤との反応で得ることができるマグネシウム化合物である。前者のタイプのマグネシウム化合物の例は、アルキルマグネシウム、アリールマグネシウム、アルコキシマグネシウム化合物とアリールオキシマグネシウム化合物、およびグリニアール化合物である。該チタン含有固体成分ａ）を製造するのに適切なマグネシウムのハロゲンなしの化合物の好ましい例は、ｎ－ブチルエチルマグネシウムとｎ－ブチルオクチルマグネシウムである。好ましいハロゲン化剤は塩素と塩化水素である。しかし、ハロゲン化チタン類もハロゲン化剤として働く。

【００２４】

該チタン含有固体成分ａ）は、電子供与化合物、例えば単官能もしくは多官能のカルボン酸類、無水カルボン酸類またはカルボン酸エステル類、また、ケトン類、エーテル類、アルコール類、ラクトン類または有機リン化合物類もしくは有機ケイ素化合物類をさらに含

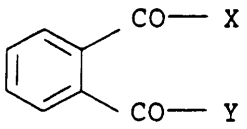
有している方が有利である。

【００２５】

チタン含有固体成分中の電子供与化合物としては、カルボン酸誘導体、特に下記式（ＩＩ）で表されるフタル酸誘導体を使用することが好ましい。

【００２６】

【化１】



(II)

【００２７】

上記式中、ＸとＹは各々、塩素原子もしくは臭素原子またはC_1－C_{10}－アルコキシラジカルであるか、またはともに無水物機能の酸素を表す。特に好ましい電子供与化合物は、式中のＸとＹが各々C_1－C_8－アルコキシラジカルであるフタル酸エステル類である。好ましいフタル酸エステルの例は、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ－ｎ－ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ－ｎ－ペンチル、フタル酸ジ－ｎ－ヘキシル、フタル酸ジ－ｎ－ヘプチル、フタル酸ジ－ｎ－オクチルおよびフタル酸ジ－２－エチルヘキシルである。

【００２８】

該チタン含有固体成分中のさらなる好ましい電子供与化合物は、３員もしくは４員の置換もしくは未置換のシクロアルキル－１，２－ジカルボン酸類のジエステル類、および置換ベンゾフェニン－２－カルボン酸類もしくは置換ベンゾフェノン－２－カルボン酸類のモノエステル類である。これらのエステルに使用されるヒドロキシ化合物は、エステル化反応に通常使用されるアルカノール類例えば、さらに１または２以上のC_1－C_{10}－アルキル基をもっていてもよいC_1－C_{15}－アルカノール類もしくはC_5－C_7－シクロアルカノール類、およびC_6－C_{10}－フェノール類である。

【００２９】

各種電子供与化合物の混合物を使用することも可能である。

【００３０】

該チタン含有固体成分ａ）は、一般に、マグネシウム化合物１モル当り０．０５～２．０モル、好ましくは０．２～１．０モルの電子供与化合物を使用して製造される。

【００３１】

その上に、該チタン含有固体成分ａ）は、担体として無機酸化物類をさらに含有していてもよい。使用される担体は、一般に、平均粒径が５～２００μｍ、好ましくは２０～７０μｍである微粉砕無機酸化物である。本発明を達成するため、上記平均粒径は、クールター計数器による分析で求めた粒径分布の容積基準の平均値（中央値）である。

【００３２】

微粉砕無機酸化物の粒子は、好ましくは、平均直径が１～２０μｍ、特に１～５μｍの一次粒子で構成されている。その一次粒子は無機酸化物のヒドロゲルから摩砕することによって一般に得られる多孔質で顆粒状の酸化物粒子である。その一次粒子は、さらに加工される前にふるい分けしてもよい。

【００３３】

また使用される無機酸化物は、好ましくは、平均直径が０．１～２０μｍ特に１～１５μｍでかつ全粒子の容積による巨視的比率が５～３０％の範囲内、特に１０～３０％の範囲内のボイドまたはチャネルも有している。

【００３４】

無機酸化物の一次粒子の平均粒径と無機酸化物のボイドおよびチャネルの容積による巨視的比率は、無機酸化物の粒子表面と粒子断面の各場合について、走査電子顕微鏡法または電子プローブマイクロアナリシスで画像を分析することによって求めることができる。得

られた顕微鏡写真を評価し、その結果から、一次粒子の平均粒径およびボイドとチャネルの容積による巨視的比率が測定される。画像分析は、電子顕微鏡データを、適切なＥＤＰプログラム、例えばＳＬＳからのソフトウェア・パッケージの分析によってハーフトーンのバイナリー画像に変換してその画像をデジタルに評価することによって実施することが好ましい。

【００３５】

好んで使用される無機酸化物は、例えば摩砕されたヒドロゲルを噴霧乾燥することによって得ることができる。なおこの目的のために、ヒドロゲルは水または脂肪族アルコールと混合される。またこのような微粉砕無機酸化物は市販されている。

【００３６】

さらに、微粉砕無機酸化物は通常、細孔容積が０．１～１０ｃｍ^3／ｇ、好ましくは１．０～４．０ｃｍ^3／ｇであり、そして比表面積が１０～１０００ｍ^2／ｇ、好ましくは１００～５００ｍ^2／ｇである。これらの値は、ＤＩＮ６６１３３による水銀ポロシメトリィおよびＤＩＮ６６１３１による窒素吸着法で測定した値である。

【００３７】

また、そのｐＨすなわちプロトン濃度の１０を底とする負の対数の値が１～６．５の範囲内にあり特に２～６の範囲内の無機酸化物を使用することができる。

【００３８】

適切な無機酸化物は、特に、ケイ素、アルミニウム、チタン、または周期表の主族ＩとＩＩの金属の酸化物である。特に好ましい酸化物は、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、層状ケイ酸塩類、および特に酸化ケイ素（シリカゲル）である。ケイ酸アルミニウム類またはケイ酸マグネシウム類のような混合酸化物も使用することができる。

【００３９】

担体として使用される無機酸化物はその表面に水が存在している。この水の一部は吸着によって物理的に結合され、そして一部はヒドロキシル基の形態で化学的に結合されている。無機酸化物の水分は、化学処理に一般に使用されるＳｉＣｌ$_4$、クロロシラン類またはアルキルアルミニウム類などの通常の乾燥剤とともに熱処理または化学処理を行うことによって減らすかまたは完全に除くことができる。適切な無機酸化物の含水量は０～６重量％である。無機酸化物は、さらに処理することなく、市販されている形態で使用することが好ましい。

【００４０】

マグネシウム化合物と無機酸化物は、無機酸化物１モル当りのマグネシウム化合物の量が０．１～１．０モル、特に０．２～０．５モルで、該チタン含有固体成分ａ）に含まれていることが好ましい。

【００４１】

さらに、該チタン含有固体成分ａ）は、一般に、Ｃ$_1$－Ｃ$_8$－アルカノール類、例えばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、イソブタノール、ｎ－ヘキサノール、ｎ－ヘプタノール、ｎ－オクチノールもしくは２－エチルヘキサノールまたはその混合物を使用して製造される。エタノールを使用することが好ましい。

【００４２】

該チタン含有固体成分は、それ自体公知の方法で製造できる。実例は、例えばヨーロッパ特許ＥＰ－Ａ４５９７５、ＥＰ－Ａ４５９７７、ＥＰ－Ａ８６４７３、ＥＰ－Ａ１７１２００；英国特許ＧＢ－Ａ２１１１０６６；米国特許ＵＳ－Ａ４，８５７，６１７およびＵＳ－Ａ５，２８８，８２４に記載されている。ドイツ特許ＤＥ－Ａ１９５２９２４０によって知られている方法を採用することが好ましい。

【００４３】

適切なアルミニウム化合物ｂ）としては、トリアルキルアルミニウム類、およびアルキル基がアルコキシ基またはハロゲン原子例えば塩素もしくは臭素で置換された化合物がある。これらアルキル基は、互いに同一でも異なっていてもよい。直鎖または分枝鎖のアルキ

ル基を利用できる。そのアルキル基が各々１～８個の炭素原子を有するトリアルキルアルミニウム化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムもしくはメチルジエチルアルミニウムまたはその混合物を使用することが好ましい。

【００４４】

アルミニウム化合物ｂ）とは別に、別の共触媒として電子供与化合物ｃ）が一般に使用される。このような電子供与化合物ｃ）の例は、単官能または多官能のカルボン酸類、カルボン酸無水物類またはカルボン酸エステル類、また、ケトン類、エーテル類、アルコール類、ラクトン類、有機リン化合物および有機ケイ素化合物である。これら電子供与化合物ｃ）は、チタン含有固体成分ａ）を製造するために使用される電子供与化合物と同一または異なっていてもよい。好ましい電子供与化合物は下記式（Ｉ）で表される有機ケイ素化合物である。

【００４５】

$R^1{}_nSi(OR^2)_{4-n}$ （Ｉ）

【００４６】

上記式中、R^1は同一または異なっていてもよく、各々、C_1－C_{20}－アルキル基、C_1－C_{10}－アルキル基を置換基として順にもっていてもよい５員～７員のシクロアルキル基、C_6－C_{18}－アリール基またはC_6－C_8－アリール－C_1－C_{10}－アルキル基であり、R^2は同一または異なっていてもよく、各々、C_1－C_{20}－アルキル基であり、そしてｎは１、２または３である。特に好ましいのは、R^1がC_1－C_8－アルキル基または５員～７員のシクロアルキル基であり、R^2がC_1－C_4－アルキル基であり、そしてｎが１または２である化合物である。

【００４７】

これらの化合物の中で特に注目すべき化合物は、ジメトキシジイソプロピルシラン、ジメトキシイソブチルイソプロピルシラン、ジメトキシジイソブチルシラン、ジメトキシシクロペンチルシラン、ジメトキシイソプロピル－ｔｅｒｔ－ブチルシラン、ジメトキシイソブチル－ｓｅｃ－ブチルシランおよびジメトキシイソプロピル－ｓｅｃ－ブチルシランである。

【００４８】

共触媒ｂ）とｃ）は、アルミニウム化合物ｂ）由来のアルミニウム対チタン含有固体成分ａ）由来のチタンの原子比が１０：１～８００：１特に２０：１～２００：１でかつアルミニウム化合物ｂ）対電子供与化合物ｃ）のモル比が１：１～２５０：１特に１０：１～８０：１であるような量で使用することが好ましい。

【００４９】

一般にともに採用されるチタン含有固体成分ａ）、アルミニウム化合物ｂ）および電子供与化合物ｃ）は、チーグラー・ナッタ触媒系を形成している。触媒成分のｂ）とｃ）は、チタン含有固体成分ａ）とともにまたは混合物としてもしくは任意の順序で個々に、重合反応器に加えることができる。

【００５０】

本発明の新規な反応器充填レベル測定方法は、メタロセン化合物または重合活性金属錯体に基づいてチーグラー・ナッタ触媒系によってC_2－C_8－アルキ－１－エン類を重合させる際にも使用できる。

【００５１】

本発明の目的を達成するためのメタロセン類は、メタロセニウムイオンを形成できる化合物とともに有効な触媒系を提供する、遷移金属と有機配位子の錯体である。これらメタロセン錯体は、一般に、触媒系中に保持された形態で存在している。無機酸化物が担体として使用されることが多い。チタン含有固体成分ａ）を製造するのにも使用される上記無機酸化物が好ましい。

【００５２】

通常使用されるメタロセン類は、中心原子として、チタン、ジルコニウムまたはハフニウ

ムを含有しており、ジルコニウムが好ましい。この中心原子は、少なくとも一つの一般に置換されたシクロペンタジエニル基および別の置換基とπ結合で一般に結合している。その別の置換基はハロゲン類、水素または有機ラジカルでもよく、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素またはＣ$_{1}$－Ｃ$_{10}$－アルキル基が好ましい。

【００５３】

好ましいメタロセン類は、二つのπ結合を通じて二つの置換シクロペンタジエニル基に結合している中心原子を含有しており、特に好ましいのは、そのシクロペンタジエニル基の置換基が両方のシクロペンタジエニル基に結合しているメタロセン類である。特に非常に好ましいのは、そのシクロペンタジエニル基が、その二つの隣接する炭素原子を環式基でさらに置換されている錯体である。

【００５４】

好ましいメタロセン類としては、シクロペンタジエニル基をひとつだけ含んでいるが、その基が中心原子にも結合しているラジカルで置換されているメタロセン類もある。

【００５５】

適切なメタロセン化合物の例は次のとおりである。

エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン－９－フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）－ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス（２－メチルベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－ナフチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－イソプロピルインデニル）ジクロリド、または

ジメチルシランジイルビス（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリドおよび対応するジメチルジルコニウム化合物である。

【００５６】

これらメタロセン化合物は、知られているかそれ自体公知の方法で得ることができる。

【００５７】

メタロセン触媒系は、さらに、メタロセニウムイオンを形成できる化合物を含有している。メタロセニウムイオンを形成できる適切な化合物は、電荷をもっていない強力なルイス酸類、ルイス酸カチオンを有するイオン化合物またはカチオンとしてブレンステッド酸類を有するイオン化合物である。その例は、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーと、またはＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムの塩類である。鎖状または環式のアルミノキサン化合物が、メタロセニウムイオンを形成できる化合物として同様に有用である。これらの化合物は、トリアルキルアルミニウムを水と反応させて通常製造できるが、一般に、各種の長さの直鎖および環式連鎖の分子の混合物の形態である。

【００５８】

その上に、メタロセン触媒系は、周期表の種族Ｉ、ＩＩおよびＩＩＩの金属の有機金属化合物、例えばｎ－ブチルリチウム、ｎ－ブチル－ｎ－オクチルマグネシウム、またはトリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムもしくはトリメチルアルミニウムをさらに含有していてもよい。

【００５９】

本発明の方法は、上記目的のために、通常の反応器で連続的に操作される重合プロセスの反応器の充填レベルを測定することができる。

【００６０】
適切な反応器は、例えば連続的に操作される撹拌容器、ループ反応器または流動床反応器である。これら反応器の大きさは、本発明の方法にとって決定的に重要なことではない。その大きさは、その反応領域または個々の反応領域で達成すべき生産量によって決定される。
【００６１】
使用される反応器は、特に、流動床反応器および横型もしくは縦型の撹拌粉末反応器である。その反応床は一般に、それぞれの反応器で生成するC_2－C_8－アルキ－１－エン類の重合体を含有している。
【００６２】
重合工程中の反応器の充填レベルを測定する本発明の新規な方法は、粉体反応床が縦型撹拌器によって運転状態に保たれている一つの反応器または直列に接続されている反応器のカスケートに採用することができる。自立型らせん撹拌器がこの目的のために特に適している。このような撹拌器は、例えばヨーロッパ特許ＥＰ－Ｂ０００５１２およびＥＰ－Ｂ第０３１４１７によって知られている。この撹拌器は、粉体反応床を非常に均一に分布させる。このような粉体反応床の例はヨーロッパ特許ＥＰ－Ｂ０３８４７８に記載されている。前記反応器カスケードは、好ましくは、各々撹拌器を備えかつ容量が０．１～１００m^3、例えば、１２．５、２５．５０または７５m^3の直列に接続された２タンク型反応器を有している。
【００６３】
反応器の充填レベルを測定する本発明の新規の方法を使用する連続重合反応は、４０～１５０℃で圧力が１～１００バールの通常の反応条件下で通常行われる。温度は４０～１００℃特に６０～９０℃そして圧力は１０～５０バール特に２０～４０バールが好ましい。形成される重合体のモル質量は、重合技術で慣用されている調節剤、例えば水素を加えることによって制御・調節することができる。これらの調節剤とは別に、触媒活性調節剤すなわち触媒活性に作用する化合物、および静電防止剤も使用できる。後者の静電防止剤は、静電荷が原因の反応器壁上の堆積物生成を防止する。得られる重合体は、一般にメルトフローレイト（ＭＦＲ）が、２３０℃にて２．１６ｋｇの重量下で、０．１～３０００ｇ／１０分、特に０．２～１００ｇ／１０分である。このメルトフローレイトは、２３０℃にて２．１６ｋｇの重量下で１０分間にわたって、ＩＳＯ１１３３によって標準化されている試験装置から押し出される重合体の量に相当する。メルトフローレイトが、２３０℃にて２．１６ｋｇの重量下で０．２～５０ｇ／１０分である重合体が好ましい。
【００６４】
連続的に操作される重合反応の平均滞留時間は０．１～１０ｈｒの範囲内であり、好ましくは０．２～５ｈｒの範囲内であり、特に０．３～４ｈｒの範囲内である。
【００６５】
反応器の充填レベルを測定する本発明の新規な方法を、連続的に操作される重合反応器に利用する場合、単一または複数の測定機すなわち放射線源と対応する検出器を、実際に重合を開始する少し前に、個々の相の間の経験的に確認されている相界面の近くに運び、そこに適切に可撓的に設置し、次に、放射線後方散乱測定法によって相界面を測定することが好ましい。
【００６６】
放射線残留（ｒａｄｉｏａｃｔｉｖｅ　ｒｅｓｉｄｕｅ）測定法は、電離放射線が充填媒体の密度に応じて異なる程度に後方散乱され、その後方散乱された放射線を検出器で測定しその結果、相界面の高さが測定される原理に基づいている。この測定法は、シールドで隔離された放射線源と検出器を備えた測定機を使用して行われる。鉛のシールドで隔離された放射線源（Cs^{137}）とシンチレーション検出器を備えた測定機は、インパルスレイト（ｉｍｐｕｌｓｅ　ｒａｔｅ）を比較することによって粉末床と気体空間の界面まで運ぶことが好ましい（気相重合）。
【００６７】

放射線後方散乱測定法を使用すると、放射線吸収測定法に見られる半減期と測定の構成に影響するパラメータや依存関係を、直接回避することができる。生成物や工程のパラメータに対する依存関係は、放射線後方散乱測定法のプローブ／検出測定機の高さを可撓的に調節することによって明確に除くことができる。

【００６８】

反応器の充填レベルを測定する本発明の新規な方法は、とりわけ、放射線源お放射線強度が比較的低いときに感度が高く、そして特にシンチレーションカウンターを使用するときに、工程安定性が著しく改善される。このことは、特に、測定精度が、離散型のこぎり波構造を有する測定信号および充填レベルの変化に対し迅速かつ高感度で反応する放射線後方散乱測定法によって改善されることに起因している。この理由から、反応器からの１回放出当りの放出量は測定精度を損なうことなく５０％まで減らすことができる。このことによって、連続重合反応の工程安定性をさらに改善することができる。さらに、ドライビングガス（ｄｒｉｖｉｎｇ　ｇａｓ）の量に関連する放出サイクロンの圧力変動の低下、反応器内の圧力と温度の変動の改善、生成物が均一性の向上および反応器中に塊ができる傾向の低下が観察される。

【００６９】

本発明の主題である、連続的に操作される重合工程の反応器の充填レベルを測定する装置は、産業界での取扱いは容易であり、ほとんど設備を必要としない。この測定装置は、C_2－C_8－アルキ－１－エン類およびビニル芳香族単量体類の連続重合に特に有用である。

【００７０】

実施例

反応器の充填レベルを測定する本発明の方法を、プロピレンの単独重合体（実施例１）およびプロピレン－エチレン共重合体（実施例２）を連続製造するのに採用した。

【００７１】

すべての実験に、下記方法で製造したチタン含有固体成分ａ）を含有するチーグラー・ナッタ触媒を使用した。

【００７２】

第一ステップにて、平均粒径が３０μｍ、細孔容積が１．５ｃｍ^3／ｇおよび比表面積が２６０ｍ^2／ｇの微粉砕シリカゲルを、ｎ－ブチルオクチルマグネシウムをｎ－ヘプタンに溶解した溶液と$SiO_2$１モル当り該マグネシウム化合物０．３モルを使って混合した。上記微粉砕シリカゲルは、さらに、一次粒子の平均粒径が３～５μｍであり、かつ全粒子の約１５％の容積による巨視的比率で３～５μｍの直径を有するボイトとチャネルを有していた。その混合物を９５℃で４５分間撹拌し、次に２０℃まで放冷した後、前記有機マグネシウム化合物に対して１０倍のモル量の塩化水素を注入した。６０分間後、撹拌を続けながら、反応生成物を、マグネシウム１モル当り３モルのエタノールと混合した。この混合物を８０℃で３０分間撹拌し、続いて、マグネシウム１モル当り７．２モルの四塩化チタンおよびマグネシウム１モル当り０．５モルのフタル酸ジ－ｎ－ブチルと混合した。その混合物を続いて１００℃で１ｈｒ撹拌し、このようにして得た固体を濾別して、エチルベンゼンで何回も洗浄した。

【００７３】

このようにして得た固体生成物を、四塩化チタンをエチルベンゼンに溶解した１０容量％の濃度の溶液で、１２５℃にて３ｈｒ抽出した。次に、固体生成物を、濾過によって抽出液から分離し、次に、洗浄液が四塩化チタンを０．３重量％しか含有しなくなるまでｎ－ヘプタンで洗浄した。

【００７４】

実施例１

利用可能な容積が８００ｍｌでかつ自立型らせん撹拌器（８０回転１分）を備えた縦型混合物気相反応器で、重合を実施した。この反応器には、微粉砕重合体の撹拌固定床が入っていた。反応器の圧力は３２バールであった。使用した触媒はチタン含有固体成分ａ）で

あったが、これは圧力を調整するために使用される新鮮なプロピレンとともに計量供給した。この触媒は、ポリプロピレンの１ｈｒ当りの平均生産量１５０ｋｇを維持する量を計量供給した。４５０ｍｍｏｌ／ｈのトリエチルアルミニウム（１モルヘプタン溶液の形態）と４５ｍｍｏｌ／ｈのイソブチルイソプロピルジメトキシシラン（０．２５モルヘプタン溶液の形態）を同様に反応器に計量供給した。モル質量を調整するため、水素を導入した。反応気体中の水素の濃度は２．９重量％であり、ガスクロマトグラフィで測定した。

【００７５】

重合中に発生する反応熱は蒸発冷却法で除いた。この目的のために、反応させる気体の量の４～６倍の量に相当する気体流を循環させた。気化プロピレンを、反応領域を通過させた後、反応器の頂部で取り出し、循環ガスフィルターで、同伴重合体粒子から分離し、次いで二次水で冷却された、熱交換器内で凝縮させた。その凝縮させた循環ガスを、４０℃までの温度で、反応器中にポンプで戻した。該凝縮器内では凝縮できない水素はエジェクターによって抜き出して、該液状循環ガス流に戻した。反応器の温度は、循環ガス流によって調整し８０℃であった。

【００７６】

重合体粉末を、反応器の圧力をわずかに下げることによって反応器中に下へ延ばしたチューブを介して反応器から間欠的に取り出した。その放出頻度は、放射線後方散乱測定法を使用する本発明の方法によって決定した。これは、自立型らせん撹拌器の垂直軸線にそって反応器中に導入されそして放射線源（Cs^{137}、１８５ＭＧｑ）とシンチレーションカウンターを組みこまれた測定機を備えたロッドプローブ（ｒｏｄ　ｐｒｏｂｅ）で実施した。

【００７７】

放出頻度は、放射線源（Cs^{137}、１８５ＭＧｑ）／シンチレーションカウンターを組みこまれた測定機を有するロッドプローブで決定した。操作を行う前に、該ロッドプローブは、後方散乱放射線の強度を比較することによって（インパルスレイトの比較）、８０℃、８０ｒｐｍの撹拌器の回転速度および新鮮プロピレン２００ｋｇ／ｈの条件下のガス空間と渦の中央の粉末床との間の撹拌相界面まで、重合を開始する前の操作圧力でシャフトギャップ（ｓｈａｆｔ　ｇａｐ）によって運び、そこに設置し、反応器の充填レベルを監視するのに使用した。重合を開始する前の反応器中の重合体粉末の量は２４０ｋｇであった。安定した気相重合を７５ｈｒ行った後、反応器を通気した。次に、反応器内の重合体粉末の量を秤量したところ、２３６ｋｇであった。

【００７８】

圧力と温度のトレンドラインおよび放射線後方散乱測定の測定信号の再現性を評価したところ、温度と圧力のラインは正確に直線であり安定したガス循環を示している。反応器の充填レベルを監視するために放射線後方散乱を測定すると、レベルを制御される工程の条件を狭い範囲にすることができる。離散型のこぎり波構造の測定信号が得られ、その結果、放出によって起こる圧力と温度の変動が著しく改善される。個々の工程パラメータおよび生成したプロピレン単独重合体の特性を下記表Ｉに再現した。

【００７９】

比較実施例Ａ

８００ｌの連続気相反応器での重合を実施例１と類似の方法で行った。反応器の充填レベルの監視を、放射線吸収測定法で行った。その放射線エミッターは反応器の外壁上のCo^{60}ロッド源であり、検出器は反応器の蓋に配置した。生成物なしの状態で８０℃のプロピレンを使用する操作圧力下の放射線吸収測定の検出を５％に設定し、重合体粉末２５０ｋｇを充填した後の場合を９５％に設定した。連続重合操作中の重合体の放出は、８５％の測定値に到達したとき自動的に行った。

【００８０】

７５ｈｒ安定した気相重合を行った後、反応器を通気した。続いて、反応器内の重合体粉末の量を秤量したところ２２７ｋｇであった。

【００８１】

圧力と温度のトレンドラインおよび放射線吸収測定の測定信号の再現性を評価したところ、平均値から約１～２％逸脱したずれが圧力と温度のトレンドラインに１ｈｒ以内に起こることが分かった。放射線吸収測定の測定信号を再現したところ、セカンドレンジ（ｓｅｃｏｎｄ　ｒａｎｇｅ）の不規則なゆれる変動を示し、その最大値と最小値は、強度と時間の軸の両者について理想化されたのこぎり波曲線の平均値から５０％を超えて逸脱していた。個々の工程パラメータおよび生成したプロピレン単独重合体の特性を下記表Ｉに示す。

【００８２】

実施例２

８００ｌの連続気相反応器内の重合を実施例１と類似の方式で行った。反応器の圧力は２３バールで反応器の温度は８０℃であった。反応ガスの水素の濃度は０．２％でありガスクロマトグラフィで測定した。さらに、１．０容量％のエチレンを反応器に計量供給し、エチレンの濃度は同様にガスクロマトグラフィで測定した。

【００８３】

操作を開始する前に、後方散乱測定器を組みこんだロッドプローブを実施例１に類似の方式で、気体空間と粉末床の間の撹拌されている均質でない相界面まで運んだ。これを行うため、ロッドプローブは、実施例１と比べて７ｃｍ下方に移動させなければならなかった。

【００８４】

安定した気相重合を７５ｈｒ行った後、反応器を通気した。内部を検査したところ、反応器内に塊が０．６ｋｇあった。反応器壁またはらせん撹拌器への堆積物の形成は全く見られなかった。続いて、反応器内の重合体粉末床の量を測定したところ、２３７ｋｇであった。

【００８５】

圧力と温度のトレンドラインを評価しかつ放射線後方散乱測定の測定信号の再現性を評価したところ、温度と圧力のラインは正確に直線であり、安定した基体の循環を示した。反応器の充填レベルを監視する放射線後方散乱測定によって、レベルを制御される工程条件を狭い範囲内にする離散型のこぎり波構造の測定信号が与えられ、その結果、放出が原因の圧力と温度の変動が著しく改善される。

【００８６】

個々の工程パラメータおよび得られたプロピレン－エチレン共重合体の特性を以下の表Ｉに再現した。

【００８７】

比較実施例Ｂ

８００ｌの連続気相反応器の重合を、比較実施例Ａと類似の方式で実施した。工程パラメータは実施例２のそれと類似していた。

【００８８】

放射線吸収測定を、比較実施例Ａと類似の方式で校正した。連続重合操作中の反応器のレベルに対する測定値を８９％に設定した。

【００８９】

安定した気相重合を７５ｈｒ行った後、反応器を通気した。内部を検査したところ、反応器内にかたまりが４ｋｇ見つかり、かつらせん撹拌器に堆積物が形成していた。停止後の反応器内の重合体粉末床の量は２１７ｋｇであった。

【００９０】

圧力と温度のトレンドラインおよび放射線吸収測定の測定信号の再現性を評価したところ、平均値から約１～２％逸脱したずれが圧力と温度のトレンドラインに１ｈｒ以内に起こることが分かった。放射線吸収測定の測定信号の再現性は、セカンドレンジの不規則なゆれる変動を示し、その最大値と最小値は、強度と時間の軸の両者について理想化されたのこぎり波曲線の平均値から５０％を超えて逸脱していた。

【００９１】

個々の工程パラメータと、生成したプロピレン－エチレン共重合体の特性を下記表Ｉに示す。

【００９２】

表Ｉに示した、生成重合体の特性は以下のようにして測定した。

メルトフローレイト（ＭＦＲ）：２３０℃および２．１６ｋｇでＩＳＯ１１３３にしたがって測定。

エチレン含量（重量％）：　対応するＩＲスペクトルを測定することによる。

生産性：　順に元素分析で測定した。生成重合体の塩素（触媒１ｇ当り重合体のｇ数）　含量から求めた。生産性は、触媒の塩素含量と生成重合体の塩素含量の商値から求めた。

重合体粉末の形態（重量％）：　ふるい分析による。

【００９３】

【表１】

表 I

	実施例 1	比較例 A	実施例 2	比較例 B
反応器圧力 [bar]	32	32	23	23
反応器温度 [5C]	80	80	80	80
撹拌速度 [rpm]	80	80	80	80
水素 [容量%]	2.9	2.9	0.2	0.2
エチレン [容量%]			1.0	1.0
MFR [g/分]	43.4	44.2	2.1	2.0
エチレン含量 [容量%]			2.9	2.9
生産性 [触媒の PP/g の g]	13,500	12,950	15,500	15,000
ポリマー粉形態：				
<0.125 mm [重量%]			2.4	2.9
<0.25 mm [重量%]			6.7	6.1
<0.5 mm [重量%]			13.8	15.3
<1.0 mm [重量%]			31.2	30.4
<2.0 mm [重量%]			41.3	35.1
>2.0 mm [重量%]			4.7	10.2
>5.0 mm [得られたポリマーの g/20kg における]			50.6	480

【００９４】

得られた測定結果から、放射線後方散乱測定法には、とりわけ放射線吸収測定法を超える以下の利点すなわち、充填レベル測定のための測定信号の離散型のこぎり波構造；等距離の放出間隔；充填レベルの変化に対する迅速かつ高感度の反応；温度、圧力およびガス循環の不変性の改善；生成した重合体粉末の最適化形態に関連する工程安定性の向上；が有る。さらに、反応器内にかたまりが生成する傾向が少ないことおよび生産性の増大がみとめられる。また、反応器の充填レベルの絶対測定法としての放射線後方散乱測定法が、とりわけ渦型のレベル、操作パラメータおよび生成物のタイプを後方散乱プローブによって監視するのに、放射線の絶対測定への依存を排除できることも有益である。放射線吸収測

定法は、低活性の放射線源を使用して実施できるので、反応器のまわりの放射線場が低下して、使用される放射線源は取扱いやすくなる。

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/16019 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B01J 8/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09683

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2001 (22.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 41 813.9 25. August 2000 (25.08.2000) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASELL POLYPROPYLEN GMBH** [DE/DE]; 55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BIDELL, Wolfgang** [DE/DE]; G 7, 18, 68158 Mannheim (DE). **LUTZ, Gerald** [DE/DE]; Minzeweg 3, 50999 Köln (DE). **LANGHAUSER, Franz** [DE/DE]; Haagweg 18, 67152 Ruppertsberg (DE). **SCHERER, Günter** [DE/DE]; Mantelbergstr. 36, 67435 neustadt an der Weinstrasse (DE). **MECKELNBURG, Dirk** [DE/DE]; Schanzstr. 105, 67063 Ludwigshafen (DE). **OELZE, Jürgen** [DE/DE]; Rheinecke 20, 67071 Ludwigshafen (DE). **GERBIG, Hans-Jürgen** [DE/DE]; Lange Gewann 69, 67346 Speyer (DE). **HÜHNERBEIN, Jürgen** [DE/DE]; Königsfeld 19, 53562 Katherinen (DE).

(74) Anwalt: **SEELERT, Stefan**; Basell Polyolefine GmbH, Intellectual Property, Carl-Bosch-Strasse 38, F 206, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/16019 A2

(54) **Title:** METHOD FOR MEASURING THE LEVEL OF A MEDIUM IN A REACTOR

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR REAKTORFÜLLSTANDSMESSUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for measuring the level of a medium in a reactor during continuously operated polymerisation processes, whereby the limiting surface of each phase in the reactor is measured with the aid of an ionising radiation. Said method is characterised in that at least one measuring unit, consisting of a radiation source that emits ionising radiation and a corresponding detector, is brought up to the limiting surface in the reactor and is fixed in a flexible manner in the vicinity. To measure the level of the medium, the limiting surface of the phase is determined by measuring the radioactive backscatter of said phase.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen, wobei die jeweilige Phasengrenzfläche im Reaktor mit Hilfe einer ionisierenden Strahlung gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Meßeinheit bestehend aus einer Strahlungsquelle, welche eine ionisierende Strahlung emittiert und einem entsprechenden Detektor an die Phasengrenzfläche im Reaktor herangeführt und dort flexibel fixiert wird, wobei die Reaktorfüllstandsmessung in der Weise erfolgt, dass man die Phasengrenzfläche mit Hilfe der radioaktiven Rückstreumessung ermittelt.

Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen, wobei die jeweilige Phasengrenzfläche im Reaktor mit Hilfe einer ionisierenden Strahlung gemessen wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine Meßeinheit bestehend aus einer Strahlungsquelle, welche eine ionisierende Strahlung emittiert und einem entsprechenden Detektor an die Phasengrenzfläche im Reaktor herangeführt und dort flexibel fixiert wird, wobei die Reaktorfüllstandsmessung in der Weise erfolgt, dass man die Phasengrenzfläche mit Hilfe der radioaktiven Rückstreumessug ermittelt.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen.

Kontinuierliche Polymerisationsprozesse werden üblicherweise in einer Flüssigphase, in einer Aufschlämmung, in der Bulkphase oder aber in der Gasphase durchgeführt. Das dabei vorliegende Reaktionsgemisch wird entweder als Wirbelbett betrieben (EP-B 0089691) oder aber durch bewegliche Rührer in Bewegung gehalten. Für solche Zwecke sind u. a. vertikal angeordnete, frei tragende Wendelrührer gut geeignet (EP-B 000512, EP-B 031417).

Für eine gute Kontrolle eines kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozesses ist eine Messung des Reaktorfüllstandes von zentraler Bedeutung, da ohne diese eine stabile Druck- und Temperaturführung und damit eine konstante Produktqualität nur schwer realisierbar ist.

In vielen Polymerisationsreaktoren wird der Reaktorfüllstand, d.h. die Phasengrenzfläche zwischen dem Reaktionsmedium und dem darüberliegenden Medium häufig mit Hilfe einer radioaktiven Absorptionsmessung bestimmt. Dabei kommen sowohl radioaktive Punkt- oder Stabstrahler zum Einsatz, die entweder an der Reaktoraußenwand oder aber in einem Zentralrohr im Reaktor angebracht sind. Die jeweiligen Detektoren sind an verschiedenen Stellen im Bereich der Reaktorwand bzw. des Reaktordeckels positioniert. Da sich mit der Füllhöhe des Reaktors die Länge der Durchstrahlung des Reaktionsmediums ändert und im Reaktionsmedium eine stärkere Absorption radioaktiver Strahlen als in dem darüber liegenden Medium stattfindet, kann aus der am Detektor eintreffenden Rest-

strahlung die jeweilige Füllhöhe des Reaktionsmediums abgeleitet werden.

Die radioaktive Absorptionsmessung weist indes den Nachteil auf, dass durch die starke Absorption der radioaktiven Strahlung im Reaktionsmedium es insbesondere bei kommerziellen Gasphasenreaktoren nicht möglich ist, den gesamten Reaktor zu durchstrahlen, so dass lediglich ein Teilbereich vermessen werden kann. Dabei kommt noch erschwerend die Absorption der Strahlung durch das Metall der Reaktorwand und des Zentralrohrs hinzu, welches ebenfalls durchstrahlt werden muß. Weiterhin ist es für den Meßbereich der radioaktiven Absorptionsmessung ungünstig, dass die Intensität der Strahlungsquelle aufgrund von Strahlenschutzbestimmungen zu limitieren ist.

Bei der radioaktiven Absorptionsmessung handelt es sich um eine relative Meßmethode, die u. a. von der Meßanordnung von radioaktiver Strahlungsquelle und Detektor sowie von Parametern des Polymerisationsprozesses sowie des erhaltenen Polymers stark abhängig ist. So ist beispielsweise die Absorption in einem gerührten Festbett abhängig von der Schüttdichte, der Art des verwendeten Polymers, der Kreisgasmenge, der Feinstaubbildung, dem Reaktorausstoß und der Form des Festbettes. Die Absorption in einer Gasphase wiederum hängt u. a. ab von der Dichte des Gases sowie von dessen Zusammensetzung, ferner vom Druck und der Temperatur des Reaktors.

Ungenauigkeiten, Relativmessungen und große Empfindlichkeiten bei Störungen in kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen verursachen immer wieder Druck- und Temperaturschwankungen, die dann durch manuelle Eingriffe behoben werden müssen, um auf diese Weise eine stabile Prozeßführung und eine konstante Produktqualität des erhaltenen Polymers zu gewährleisten. Weiterhin beobachtet man insbesondere bei Gasphasenpolymerisationen in einem gerührten Festbett ein Schwanken der absoluten Festbettmenge im Reaktor, was dann durch Anheben- bzw. durch Absenken des Füllstandes wieder korrigiert werden muß. Für ein gutes Betreiben eines Reaktors wäre es hilfreich, die absolute Füllstandshöhe zu kennen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelfen und ein möglichst wenig aufwendiges Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen zu entwickeln, welches eine direkte und absolute Ermittlung der jeweiligen Phasengrenzfläche ermöglicht. Weiterhin erstreckte sich die Aufgabe der vor-

liegenden Erfindung auch auf die Entwicklung einer für derartige Reaktorfüllstandsmessungen geeigneten Vorrichtung.

Demgemäß wurde ein neues Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen entwikkelt, wobei die jeweilige Phasengrenzfläche im Reaktor mit Hilfe einer ionisierenden Strahlung gemessen wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine Meßeinheit bestehend aus einer Strahlungsquelle, welche eine ionisierende Strahlung emittiert und einem entsprechenden Detektor an die Phasengrenzfläche im Reaktor herangeführt und dort flexibel fixiert wird, wobei die Reaktorfüllstandsmessung in der Weise erfolgt, dass man die Phasengrenzfläche mit Hilfe der radioaktiven Rückstreumessung ermittelt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man mindestens eine Meßeinheit bestehend aus einer Strahlungsquelle, welche die ionisierende Strahlung emittiert und einen entsprechenden Detektor. Strahlungsquelle und Detektor können gegebenenfalls auch durch einen oder mehrere Abschirmungen, beispielsweise Bleikörper voneinander getrennt sein. Geeignete Strahlungsquellen sind u. a. radioaktive Strahler wie Caesium^{137}- oder Cobalt^{60}-Strahler oder aber eine übliche Neutronenquelle. Als Detektoren finden u. a. Geiger-Müller-Zähler, Szintillationszähler oder aber allgemein Detektoren, die eine emittierende Strahlung detektieren können, Verwendung.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine solche Meßeinheit an die Phasengrenzfläche im Reaktor herangeführt und dort flexibel fixiert. Dies kann u. a. dadurch erfolgen, dass man die Meßeinheit bestehend aus der Strahlenquelle und dem Detektor an die Phasengrenzfläche im Reaktor heranführt und dort vor Beginn der Polymerisation flexibel fixiert. Hierfür kann sich u.a. die Verwendung eines beweglichen Stabes eignen. Weiterhin ist dies aber auch dadurch möglich, dass man mehrere Meßeinheiten bestehend aus jeweils einer Strahlungsquelle und einem Detektor an unterschiedliche Stellen im Reaktor, aber in der Nähe der Phasengrenzfläche zur Reaktorfüllstandsmessung einsetzt, wobei die Meßeinheit verwendet wird, die der Phasengrenzfläche am nächsten steht. In Abhängigkeit von den jeweils vorliegenden Produkt- und Prozeßparametern werden dann wahlweise verschiedene Meßeinheiten eingesetzt. Die dabei verwendeten Meßeinheiten aus Strahlungsquelle und Detektor sind im Handel käuflich.

Bei der Ermittlung des Reaktorfüllstands wird die Phasengrenzfläche mit Hilfe der radioaktiven Rückstreumessung ermittelt. Dabei nutzt man die Tatsache, dass ein Reaktionsmedium mit einer

geringeren Dichte, beispielsweise ein Gas, stets eine geringe radioaktive Rückstreuung aufweist als ein Reaktionsmedium mit einer höheren Dichte, beispielsweise ein bewegtes Festbett.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen geeignet, insbesondere bei Verfahren in der Flüssigphase, in einer Aufschlämmung, in der Bulkphase oder aber in der Gasphase. Es ist u. a. zur Herstellung verschiedener Polymerer verwendbar, die aus Monomeren mit Vinylendgruppen bestehen. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Polymeren aus C_2-C_8-Alk-1-enen sowie von vinylaromatischen Monomeren, beispielsweise von Styrol oder von α-Methylstyrol.

Als C_2-C_8-Alk-1-ene kommen insbesondere Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en in Betracht, wobei Ethylen, Propylen oder But-1-en bevorzugt eingesetzt werden. Das Verfahren kann zur Herstellung von Homopolymeren der C_2-C_8-Alk-1-ene oder von Copolymeren der C_2-C_8-Alk-1-ene, bevorzugt mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen, verwendet werden. Unter Copolymeren sollen hierbei sowohl statistische Copolymere als auch die sogenannten Block- oder Impactcopolymere verstanden werden.

In der Regel wird das erfindungsgemäße Verfahren in wenigstens einer Reaktionszone, häufig auch in zwei oder mehr Reaktionszonen durchgeführt, d.h. die Polymerisationsbedingungen unterscheiden sich in den Reaktionszonen soweit, daß Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugt werden. Für die Homopolymere oder statistischen Copolymere kann dies beispielsweise die Molmasse sein, d.h. zur Verbreiterung der Molmassenverteilung werden in den Reaktionszonen Polymere mit unterschiedlichen Molmassen hergestellt. Bevorzugt werden in den Reaktionszonen unterschiedliche Monomere bzw. Monomerzusammensetzungen polymerisiert. Dies führt dann üblicherweise zu den Block- oder Impactcopolymeren.

Besonders gut geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung bei der Herstellung von Homopolymeren des Propylens oder von Copolymeren des Propylens mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copolymere des Propylens sind hierbei statistische Copolymere oder Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymere des Propylens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, andere Alk-1-ene mit

bis zu 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, But-1-en oder ein Gemisch aus Ethylen und But-1-en.

Die Block- oder Impactcopolymere des Propylens sind Polymere, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymerisat oder ein statistisches Copolymer des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propylen-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymer zusätzlich noch weitere C_4-C_8-Alk-1-ene enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propylen-Ethylen-Copolymeren hinzupolymerisiert, daß das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymere im Endprodukt von 3 bis 60 Gew-% ausmacht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann u. a. zur Reaktorfüllstandsmessung bei Polymerisationen in der Gasphase verwendet werden, wobei dafür sowohl eine Polymerisation in einem Wirbelbett als auch in einer gerührten Gasphase möglich ist.

Sofern das Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung bei der Herstellung von Polymeren von C_2-C_8-Alk-1-enen verwendet wird, erfolgt die Polymerisation vorzugsweise mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch Cokatalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen b) und Elektronendonorverbindungen c) aufweisen.

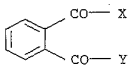
Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch zur Reaktorfüllstandsmessung bei Polymerisationen mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) werden als Titanverbindungen im allgemeinen die Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei auch Titanalkoxyhalogenverbindungen oder Mischungen verschiedener Titanverbindungen in Betracht kommen. Bevorzugt werden die Titanverbindungen eingesetzt, die als Halogen Chlor enthalten. Ebenfalls bevorzugt sind die Titanhalogenide, die neben Titan nur Halogen enthalten, und hierbei vor allem die Titanchloride und insbesondere Titantetrachlorid.

Die titanhaltige Feststoffkomponente a) enthält vorzugsweise mindestens eine halogenhaltige Magnesiumverbindung. Als Halogene werden hierbei Chlor, Brom, Jod oder Fluor verstanden, wobei Brom oder insbesondere Chlor bevorzugt sind. Die halogenhaltigen Magnesiumverbindungen werden entweder bei der Herstellung der titanhaltige Feststoffkomponente a) direkt eingesetzt oder bei deren Herstellung gebildet. Als Magnesiumverbindungen, die sich zur Herstellung der titanhaltige Feststoffkomponente a) eignen, kommen vor allem die Magnesiumhalogenide, wie insbesondere Magnesiumdichlorid oder Magnesiumdibromid, oder Magnesiumverbindungen, aus denen die Halogenide in üblicher Weise z.B. durch Umsetzung mit Halogenierungsmitteln erhalten werden können wie Magnesiumalkyle, Magnesiumaryle, Magnesiumalkoxy- oder Magnesiumaryloxyverbindungen oder Grignardverbindungen in Betracht. Bevorzugte Beispiele für halogenfreie Verbindungen des Magnesiums, die zur Herstellung der titanhaltige Feststoffkomponente a) geeignet sind, sind n-Butylethylmagnesium oder n-Butyloctylmagnesium. Bevorzugte Halogenierungsmittel sind Chlor oder Chlorwasserstoff. Es können jedoch auch die Titanhalogenide als Halogenierungsmittel dienen.

Darüber hinaus enthält die titanhaltige Feststoffkomponente a) zweckmäßigerweise Elektronendonorverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone oder phosphor- oder siliciumorganische Verbindungen.

Bevorzugt werden als Elektronendonorverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Carbonsäurederivate und insbesondere Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel (II)



(II)

verwendet, wobei X und Y jeweils für ein Chlor- oder Bromatom oder einen C_1-C_{10}-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff in Anhydridfunktion stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonorverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y einen C_1-C_8-Alkoxyrest bedeuten. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Phthalsäureester sind Diethylphthalat, Di-n-butylphthalat, Di-iso-butylphthalat, Di-n-pentylphthalat, Di-n-hexylphthalat, Di-n-heptylphthalat, Di-n-octylphthalat oder Di-2-ethylhexylphthalat.

Weiter bevorzugte Elektronendonorverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren oder substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkanole verwendet, beispielsweise C_1-C_{15}-Alkanole oder C_5-C_7-Cycloalkanole, die ihrerseits eine oder mehrere C_1-C_{10}-Alkylgruppen tragen können, ferner C_6-C_{10}-Phenole.

Es können auch Mischungen verschiedener Elektronendonorverbindungen verwendet werden.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) werden in der Regel pro Mol der Magnesiumverbindung von 0,05 bis 2,0 mol, bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mol, der Elektronendonorverbindungen eingesetzt.

Darüber hinaus kann die titanhaltige Feststoffkomponente a) anorganische Oxide als Träger enthalten. Es wird in der Regel ein feinteiliges anorganisches Oxid als Träger verwendet, welches einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, bevorzugt von 20 bis 70 µm, aufweist. Unter dem mittleren Teilchendurchmesser ist hierbei der volumenbezogene Mittelwert (Medianwert) der durch Coulter-Counter-Analyse bestimmten Korngrößenverteilung zu verstehen.

Vorzugsweise sind die Körner des feinteiligen anorganischen Oxids aus Primärpartikeln zusammengesetzt, die einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 µm, insbesondere von 1 bis 5 µm aufweisen. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich um poröse, granuläre Oxidpartikel, welche im allgemeinen durch Mahlung aus einem Hydrogel des anorganischen Oxids erhalten werden. Es ist auch möglich, die Primärpartikeln vor ihrer Weiterverarbeitung zu sieben.

Weiterhin ist das bevorzugt zu verwendende anorganische Oxid auch dadurch charakterisiert, daß es Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 µm, insbesondere von 1 bis 15 µm, aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30 %, insbesondere im Bereich von 10 bis 30 %, liegt.

Die Bestimmung der mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel sowie des makroskopischen Volumenanteils der Hohlräume und Kanäle des anorganischen Oxids erfolgt zweckmäßigerweise durch Bildanalyse mit Hilfe der Scanning Electron Mikroscopy (Raster-

elektronenmikroskopie) bzw. der Electron Probe Micro Analysis (Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse) jeweils an Kornoberflächen und an Kornquerschnitten des anorganischen Oxids. Die erhaltenen Aufnahmen werden ausgewertet und daraus die mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel sowie der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle bestimmt. Die Bildanalyse erfolgt vorzugsweise durch Überführung des elektronenmikroskopischen Datenmaterials in ein Grauwert-Binärbild und die digitale Auswertung mittels einer geeigneten EDV-Programms, z.B. des Software-Pakets Analysis der Fa. SIS.

Das bevorzugt zu verwendende anorganische Oxid kann beispielsweise durch Sprühtrockenen des vermahlenen Hydrogels, welches hierzu mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischt wird, erhalten werden. Solche feinteiligen anorganischen Oxide sind auch im Handel erhältlich.

Das feinteilige anorganische Oxid weist ferner üblicherweise ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm^3/g, bevorzugt von 1,0 bis 4,0 cm^3/g, und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m^2/g, bevorzugt von 100 bis 500 m^2/g, auf, wobei hier die durch Quecksilber-Porosimetrie nach DIN 66133 und durch Stickstoff-Adsorption nach DIN 66131 bestimmten Werte zu verstehen sind.

Es ist auch möglich, ein anorganisches Oxid einzusetzen, dessen pH-Wert, d.h. der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration, im Bereich von 1 bis 6,5 und insbesondere im Bereich von 2 bis 6, liegt.

Als anorganische Oxide kommen vor allem die Oxide des Silicíums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems in Betracht. Als besonders bevorzugtes Oxid wird neben Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat vor allem Siliciumoxid (Kieselgel) verwendet. Es können auch Mischoxide wie Aluminiumsilikate oder Magnesiumsilikate eingesetzt werden.

Die als Träger eingesetzten anorganischen Oxide enthalten auf ihrer Oberfläche Wasser. Dieses Wasser ist zum Teil physikalisch durch Adsorption und zum Teil chemisch in Form von Hydroxylgruppen gebunden. Durch thermische oder chemische Behandlung kann der Wassergehalt des anorganischen Oxids reduziert oder ganz beseitigt werden, wobei in der Regel bei einer chemischen Behandlung übliche Trocknungsmittel wie $SiCl_4$, Chlorsilane oder Aluminiumalkyle zum Einsatz kommen. Der Wassergehalt geeigneter anorganischer Oxide beträgt von 0 bis 6 Gew.-%. Vorzugsweise wird

ein anorganische Oxid in der Form, wie es im Handel erhältlich ist, ohne weitere Behandlung eingesetzt.

Die Magnesiumverbindung und das anorganische Oxid liegen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente a) bevorzugt in solchen Mengen vor, daß pro Mol des anorganischen Oxids von 0,1 bis 1,0 mol, insbesondere von 0,2 bis 0,5 mol der Verbindung des Magnesiums vorhanden sind.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) kommen in der Regel ferner C_1- bis C_8-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Isobutanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Oktanol oder 2-Ethylhexanol oder deren Mischungen zum Einsatz. Bevorzugt wird Ethanol verwendet.

Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066, der US-A 4 857 613 und der US-A 5 288 824 beschrieben. Bevorzugt wird das aus der DE-A 195 29 240 bekannte Verfahren angewandt.

Geeignete Aluminiumverbindungen b) sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Die Alkylgruppen können gleich oder voneinander verschieden sein. Es kommen lineare oder verzweigte Alkylgruppen in Betracht. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Trioctylaluminium oder Methyldiethylaluminium oder Mischungen daraus.

Neben der Aluminiumverbindung b) verwendet man in der Regel als weiteren Cokatalysator Elektronendonorverbindungen c) wie mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen, wobei die Elektronendonorverbindungen c) gleich oder verschieden von den zur Herstellung der titanhaltige Feststoffkomponente a) eingesetzten Elektronendonorverbindungen sein können. Bevorzugte Elektronendonorverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$R^1_nSi(OR^2)_{4-n} \qquad (I)$$

wobei R^1 gleich oder verschieden ist und eine C_1-C_{20}-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C_1-C_{10}-Alkyl substituiert sein kann, eine C_6-C_{18}-Arylgruppe oder eine C_6-C_{18}-Aryl-C_1-C_{10}-alkylgruppe bedeutet, R^2 gleich oder verschieden ist und eine C_1-C_{20}-Alkylgruppe bezeichnet und n für die ganzen Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden solche Verbindungen, in denen R^1 eine C_1-C_8-Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe sowie R^2 eine C_1-C_4-Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisopropyl-tert.-butylsilan, Dimethoxyisobutyl-sek.-butylsilan und Dimethoxyisopropyl-sek.-butylsilan hervorzuheben.

Bevorzugt werden die Cokatalysatoren b) und c) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung b) und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente a) von 10:1 bis 800:1, insbesondere von 20:1 bis 200:1 beträgt und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung b) und der Elektronendonorverbindung c) bei 1:1 bis 250:1, insbesondere bei 10:1 bis 80:1, liegt.

Die titanhaltige Feststoffkomponente a), die Aluminiumverbindung b) und die in der Regel verwendete Elektronendonorverbindung c) bilden zusammen das Ziegler-Natta-Katalysatorsystem. Die Katalysatorbestandteile b) und c) können zusammen mit der titanhaltigen Feststoffkomponente a) oder als Gemisch oder auch in beliebiger Reihenfolge einzeln in denn Polymerisationsreaktor eingebracht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung kann auch bei der Polymerisation von C_2-C_8-Alk-1-enen mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen verwendet werden.

Unter Metallocenen sollen hier Komplexverbindungen aus Metallen von Nebengruppen des Periodensystems mit organischen Liganden verstanden werden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen wirksame Katalysatorsysteme ergeben. Die Metallocenkomplexe liegen im Katalysatorsystem in der Regel geträgert vor. Als Träger werden häufig anorganische Oxide eingesetzt. Bevorzugt sind die oben beschriebenen anorganischen Oxide, die auch zur

Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) verwendet werden.

Üblicherweise eingesetzte Metallocene enthalten als Zentralatome Titan, Zirkonium oder Hafnium, wobei Zirkonium bevorzugt ist. Im allgemeinen ist das Zentralatom über eine π-Bindung an mindestens eine, in der Regel substituierte, Cyclopentadienylgruppe sowie an weitere Substituenten gebunden. Die weiteren Substituenten können Halogene, Wasserstoff oder organische Reste sein, wobei Fluor, Chlor, Brom, oder Jod oder eine C_1-C_{10}-Alkylgruppe bevorzugt sind.

Bevorzugte Metallocene enthalten Zentralatome, die über zwei π-Bindungen an zwei substituierte Cyclopentadienylgruppen gebunden sind, wobei diejenigen besonders bevorzugt sind, in denen Substituenten der Cyclopentadienylgruppen an beide Cyclopentadienylgruppen gebunden sind. Insbesondere sind Komplexe bevorzugt, deren Cyclopentadienylgruppen zusätzlich durch cyclische Gruppen an zwei benachbarten C-Atomen substituiert sind.

Bevorzugte Metallocene sind auch solche, die nur eine Cyclopentadienylgruppe enthalten, die jedoch mit einen Rest substituiert ist, der auch an das Zentralatom gebunden ist.

Geeignete Metallocenverbindungen sind beispielsweise
Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid oder
Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Die Metallocenverbindungen sind entweder bekannt oder nach an sich bekannten Methoden erhältlich.

Weiterhin enthalten die Metallocen-Katalysatorsysteme metallocenniumionenbildende Verbindungen. Geeignet sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation. Beispiele

sind hierfür Tris(pentafluorphenyl)boran, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Salze des N,N-Dimethylaniliniums. Ebenfalls geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindungen sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen. Diese werden üblicherweise durch Umsetzung von Trialkylaluminium mit Wasser hergestellt und liegen in der Regel als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor.

Darüber hinaus können die Metallocen-Katalysatorsysteme metallorganische Verbindungen der Metalle der I., II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems enthalten wie n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium oder Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium oder Trimethylaluminium.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen in dafür üblichen Reaktoren durchgeführt werden.

Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, Schleifenreaktoren oder Wirbelbettreaktoren. Die Größe der Reaktoren ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht von wesentlicher Bedeutung. Sie richtet sich nach dem Ausstoß, der in der oder in den einzelnen Reaktionszonen erzielt werden soll.

Als Reaktoren werden insbesondere Wirbelbettreaktoren sowie horizontal oder vertikal gerührte Pulverbettreaktoren verwendet. Das Reaktionsbett besteht dabei im allgemeinen aus dem Polymeren aus C_2-C_8-Alk-1-enen, das im jeweiligen Reaktor polymerisiert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung bei Polymerisationsprozesses kann in einem Reaktor oder in einer Kaskade aus hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt werden, in denen das pulverförmige Reaktionsbett durch einen vertikalen Rührer in Bewegung gehalten wird, wobei sich sogenannte frei tragende Wendelrührer besonders gut eignen. Derartige Rührer sind u.a. aus der EP-B 000 512 und der EP-B 031 417 bekannt. Sie zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie das pulverförmige Reaktionsbett sehr homogen verteilen. Beispiele für solche pulverförmigen Reaktionsbette sind in der EP-B 038 478 beschrieben. Vorzugsweise besteht die Reaktorkaskade aus zwei hintereinander geschalteten, kesselförmigen, mit einem Rührer versehenen Reaktoren mit einem Rauminhalt von 0,1 bis 100 m^3, beispielsweise 12,5, 25, 50 oder 75 m^3.

Kontinuierliche Polymerisationsreaktionen, bei denen das erfindungsgemäße Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung eingesetzt wird, werden normalerweise unter üblichen Reaktions-

bedingungen bei Temperaturen von 40 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar vorgenommen. Bevorzugt sind Temperaturen von 40 bis 100°C, insbesondere von 60 bis 90 °C und Drücke von 10 bis 50 bar, insbesondere von 20 bis 40 bar. Die Molmasse der gebildeten Polymere kann durch die Zugabe von in der Polymerisationstechnik üblichen Reglern, beispielsweise von Wasserstoff, kontrolliert und eingestellt werden. Neben Reglern können auch sogenannte Regulatoren, d.h. Verbindungen, die die Katalysatoraktivität beeinflussen, oder auch Antistatika eingesetzt werden. Letztere verhindern die Belagbildung an der Reaktorwand durch elektrostatische Aufladung. Die erhaltenen Polymere weisen in der Regel eine Schmelze-Fließrate (MFR) von 0,1 bis 3000 g/10 min., insbesondere von 0,2 bis 100 g/10 min, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, auf. Die Schmelze-Fließrate entspricht dabei der Menge an Polymeren, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach ISO 1133 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird. Besonders bevorzugt sind dabei solche Polymere, deren Schmelze-Fließrate 0,2 bis 50 g/10 min, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, beträgt.

Die mittleren Verweilzeiten bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktionen liegen im Bereich von 0,1 bis 10 Stunden, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 Stunden und insbesondere im Bereich von 0,3 bis 4 Stunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktoren wird vorzugsweise in der Weise ausgeführt, dass man die Meßeinheit oder die Meßeinheiten, d. h. Strahlungsquellen und entsprechende Detektoren, kurz vor Beginn der eigentlichen Polymerisation in die Nähe der empirisch ermittelten Phasengrenzfläche zwischen den einzelnen Phasen im Reaktor bringt, dort entsprechend flexibel fixiert und dann mit Hilfe der radioaktiven Rückstreumessung die Phasengrenzfläche ermittelt.

Der radioaktiven Rückstandsmessung liegt das Prinzip zu Grunde, dass die ionisierende Strahlung in Abhängigkeit der Dichte des Füllmediums unterschiedlich stark rückgestreut wird und die rückgestreute Strahlung mit Hilfe eines Detektors gemessen und so die Höhe der Phasengrenzfläche ermittelt wird. Die Messung wird dabei in der Weise ausgeführt, dass eine Meßeinheit mit einem Strahler und einem Detektor, getrennt durch eine Abschirmung, verwendet wird. Vorzugsweise wird dabei eine Meßeinheit mit einem radioaktiven Strahler (Cs^{137}) und einem Szintillationsdetektor, getrennt durch eine Bleiabschirmung, an die Grenzfläche zwischen Pulver-

bett und Gasraum (Gasphasenpolymerisation) mittels eines Impulsratenvergleichs herangeführt.

Mit Hilfe des Einsatzes der radioaktiven Rückstreumessung lassen sich die bei der radioaktiven Absorptionsmessung beobachteten Einflußgrößen und Abhängigkeiten von Halbwertslänge und Meßanordnung direkt umgehen. Die Abhängigkeiten von Produkt- und Prozeßparametern können durch die flexible Höhenverstellung der radioaktiven Rückstreumeßsonde/Detektoreinheit spezifisch eliminiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung zeichnet sich u. a. durch eine hohe Empfindlichkeit bei relativ geringen Strahlungsintensitäten der Strahlungsquelle sowie durch eine deutlich verbesserte Prozeßstabilität, insbesondere bei Verwendung von Szintillationszählern aus. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Meßgenauigkeit dadurch verbessert wird, dass das Meßsignal eine diskrete Sägezahnstruktur aufweist und die radioaktive Rückstreumessung schnell und sehr empfindlich auf Füllstandsänderungen reagiert. Aus diesem Grund kann die Austragsmenge aus dem Reaktor pro Austrag um bis zu 50 % reduziert werden, ohne dass dies einen Verlust an Meßgenauigkeit zur Folge hat, wodurch eine weitere Verbesserung der Prozeßstabilität bei kontinuierlichen Polymerisationsreaktionen möglich wird. Darüber hinaus beobachtet man geringere Druckschwankungen im Austragszyklon bezüglich der Treibgasmengen, eine verbesserte Druck- und Temperaturschwankung des Reaktors, eine erhöhte Produkthomogenität sowie eine verringerte Brockenbildungstendenz im Reaktor.

Die ebenfalls erfindungsgemäße Vorrichtung zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymersiationsprozessen ist technisch leicht handhabbar und apparativ wenig aufwendig. Es eignet sich insbesondere bei der kontinuierlichen Polymerisation von C_2-C_8-Alk-1-enen sowie von vinylaromatischen Monomeren.

Beispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung wurde bei der kontinuierlichen Herstellung eines Propylenhomopolymeren (Beispiel 1) sowie eines Propylen-Ethylen-Copolymeren (Beispiele 2) durchgeführt).

Bei allen Versuchen wurde ein Ziegler-Natta-Katalysatorsystem eingesetzt, das eine nach folgendem Verfahren hergestellte titanhaltige Feststoffkomponente a) enthielt.

In einer ersten Stufe wurde ein feinteiliges Kieselgel, das einen mittleren Teilchendurchmesser von 30 µm, ein Porenvolumen von 1,5 cm^3/g und eine spezifische Oberfläche von 260 m^2/g aufwies, mit einer Lösung von n-Butyloctylmagnesium in n-Heptan versetzt, wobei pro Mol SiO_2 0,3 mol der Magnesiumverbindung eingesetzt wurden. Das feinteilige Kieselgel war zusätzlich durch eine mittlere Teilchengröße der Primärpartikel von 3-5 µm und durch Hohlräume und Kanäle mit einem Durchmesser von 3-5 µm charakterisiert, wobei der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel bei etwa 15 % lag. Die Lösung wurde 45 Minuten bei 95°C gerührt, danach auf 20°C abgekühlt, wonach die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Nach 60 Minuten wurde das Reaktionsprodukt unter ständigem Rühren mit 3 mol Ethanol pro Mol Magnesium versetzt. Dieses Gemisch wurde 0,5 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit 7,2 mol Titantetrachlorid und 0,5 mol Di-n-butylphthalat, jeweils bezogen auf 1 mol Magnesium, versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 100°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff abfiltriert und mehrmals mit Ethylbenzol gewaschen.

Das daraus erhaltene Festprodukt extrahierte man 3 Stunden lang bei 125°C mit einer 10 vol.-%igen Lösung von Titantetrachlorid in Ethylbenzol. Danach wurde das Festprodukt durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt und solange mit n-Heptan gewaschen, bis das Extraktionsmittel nur noch 0,3 Gew.-% Titantetrachlorid aufwies.

Beispiel 1

Die Polymerisation wurde in einem vertikal durchmischten Gasphasenreaktor mit einem Nutzvolumen von 800 l, ausgestattet mit einem freitragenden Wendelrührer (80 Umdrehungen/min), durchgeführt. Der Reaktor enthielt ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat. Der Reaktordruck betrug 32 bar. Als Katalysator wurde die titanhaltige Feststoffkomponente a) verwendet. Die Dosierung des Katalysators erfolgte zusammen mit dem zur Druckregelung zugesetzten Frisch-Propylen. Die zudosierte Katalysatormenge wurde so bemessen, daß der mittlere Ausstoß von 150 kg Polypropylen pro Stunde aufrecht erhalten wurde. Ebenfalls in den Reaktor zudosiert wurde Triethylaluminium (in Form einer 1 molaren Heptanlösung) in einer Menge von 450 mmol/h und 45 mmol/h Isobutylisopropyldimethoxysilan (in Form einer 0,25 molaren Heptanlösung). Zur Molmassenregelung wurde Wasserstoff hinzudosiert. Die Wasserstoffkonzentration im Reaktionsgas betrug 2,9 Vol-% und wurde gaschromatographisch ermittelt.

Die bei der Polymerisation entstehende Reaktionswärme wurde durch Verdampfungskühlung abgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Kreisgasstrom, der quantitativ das 4- bis 6-fach der umgesetzten Gasmenge ausmacht, im Kreis geführt. Das verdampfte Propylen wurde nach Passieren der Reaktionszone am Kopf des Reaktors abgezogen, in einem Kreisgasfilter von mitgerissenen Polymerteilchen getrennt und gegen Zweitwasser in einem Wärmetauscher kondensiert. Das kondensierte Kreisgas wurde bis 40°C wieder in den Reaktor zurückgepumpt. Der im Kondensator nicht kondensierbare Wasserstoff wurde durch einen Ejektor abgesaugt und dem flüssigen Kreisgasstrom wieder zugeführt. Die Temperatur im Reaktor wurde über den Kreisgasdurchfluß geregelt und betrug 80°C.

Durch kurzzeitiges Entspannen des Reaktors über ein Tauchrohr wurde sukzessive Polymergries aus dem Reaktor entfernt. Die Austragsfrequenz wurde mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch radioaktive Rückstreumessung ermittelt. Dies erfolgte mit Hilfe einer Stabsonde, die in der virtuellen Achse des freitragenden Wendelrührers in den Reaktor eingeführt wurde und eine Meßeinheit aus einem integrierten radioaktiven Strahler (Cs^{137}, 185 MBq) und einem Szintillationszähler besteht.

Die Austragsfrequenz wurde über eine Stabsonde mit integriertem radioaktiven Strahler (Cs^{137}, 185 MBq) / Szintillationszähler-Einheit) ermittelt. Vor Inbetriebnahme wurde die Stabsonde mit Hilfe eines Vergleichs der rückgestreuten Strahlungsintensität (Impulsratenvergleich) vor dem Polymerisationsstart an die bewegte Phasengrenzfläche zwischen Gasraum und Pulverbett in der Trommenmitte bei 80°C, 80 U/min Rührerumdrehung und 200 kg/h Frisch-Propylen über den Wellenspalt bei Betriebsdruck herangeführt, dort fixiert und zur Reaktorfüllstandskontrolle verwendet. Die verwendete Polymergriesmenge vor Polymerisationsstart im Reaktor waren 240 kg. Nach 75 Stunden stabiler Gasphasenpolymerisation wurde der Reaktor entspannt. Anschließend wurde die Menge an Polymergries im Reaktor gewogen und ergab 236 kg.

Die Auswertung der Trendlinien der Druck- und Temperaturführung sowie die Meßsignalwiedergabe der radioaktiven Rückstreumessung ergab, dass die Temperatur- und die Druckführung exakt linear verlaufen und eine stabile Kreisgasführung erlauben. Aufgrund der radioaktiven Rückstreumessung zur Reaktorfüllstandskontrolle ergeben sich Meßsignale mit einer diskreten Sägezahnstruktur, die eine standkontrollierte Prozeßführung in engen Grenzen erlaubt, wodurch austragsbedingte Druck- und Temperaturschwankungen signifikant verbessert werden. Die einzelnen Verfahrensparameter sowie

die Eigenschaften des erhaltenen Propylenhomopolymers sind in der nachfolgenden Tabelle I wiedergegeben.

Vergleichsbeispiel A

Die Polymerisation im kontinuierlichen 800 l Gasphasenreaktor wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Die Reaktorfüllstandskontrolle wurde mit Hilfe einer radioaktiven Absorptionsmessung durchgeführt. Der radioaktive Strahler war ein Co60-Stabpräparat an der Reaktoraußenwand und der Detektor war am Reaktordeckel angebracht. Hierfür wurde die Detektion der radioaktiven Absorptionsmessung unter Betriebsdruck mit Propylen bei 80°C im produktfreien Zustand auf 5 % gesetzt und nach Befüllen mit 250 kg Polymergries auf 95 % gesetzt. Die Automation der Polymeraustäge erfolgte im kontinuierlichen Polymerisationsbetrieb bei Erreichen von 85 % Meßanzeige.

Nach 75 Stunden stabiler Gasphasenpolymerisation wurde der Reaktor entspannt. Die Menge an Polymergries im Reaktor wurde gewogen und ergab 227 kg.

Die Auswertung der Trendlinien der Druck- und Temperaturführung sowie die Meßsignalwiedergabe der radioaktiven Absorptionsmessung ergab, dass bei den Trendlinien der Druck- und Temperaturführung langgezogene Abweichungen von ca 1 bis 2 % vom Mittelwert innerhalb von einer Stunde auftraten. Die Meßsignalwiedergabe der radioaktiven Absorptionsmessung wies unregelmäßige oszillierende Schwankungen im Sekundenbereich auf, deren Maxima und Minima mehr als 50 % vom Mittelwert einer idealisierten Kurve mit Sägezahnstruktur sowohl bezüglich der Intensität als auch bezüglich der Zeitachse abwichen. Die einzelnen Verfahrensparameter sowie die Eigenschaften des erhaltenen Propylenhomopolymers sind in der nachfolgenden Tabelle I wiedergegeben.

Beispiel 2

Die Polymerisation im kontinuierlichen 800 l Gasphasenreaktor wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Der Reaktordruck betrug 23 bar und die Reaktortemperatur war 80°C. Die Wasserstoffkonzentration im Reaktionsgas betrug 0,2 % und wurde gaschromatographisch ermittelt. Zusätzlich wurde 1,0 Vol% Ethylen in den Reaktor dosiert und die Ethylenkonzentration wurde ebenfalls gaschromatographisch ermittelt.

Vor Inbetriebnahme wurde die Stabsonde mit integrierter Rückstreumessung analog zu Beispiel 1 an die bewegte inhomogene Phasengrenzfläche zwischen Gasraum und Pulverbett herangeführt.

Im Vergleich zu Beispiel 1 mußte hierfür die Stabsonde um 7 cm tiefer abgesenkt werden.

Nach 75 Stunden stabiler Gasphasenpolymerisation wurde der Reaktor entspannt. Die Innenbesichtigung ergab 0,6 kg Brocken im Reaktor. Es wurde keine Belagsbildung an der Reaktorwand oder an der Rührerwendel beobachtet. Die Menge an Polymergriesbett im Reaktor wurde anschließend gewogen und ergab 237 kg.

Die Auswertung der Trendlinien der Druck- und Temperaturführung sowie die Meßsignalwiedergabe der radioaktiven Rückstreumessung ergab, dass die Temperatur- und die Druckführung exakt linear verlaufen und eine stabile Kreisgasführung erlauben. Aufgrund der radioaktiven Rückstreumessung zur Reaktorfüllstandskontrolle ergeben sich Meßsignale mit einer diskreten Sägezahnstruktur, die eine standkontrollierte Prozeßführung in engen Grenzen erlaubt, wodurch austragsbedingte Druck- und Temperaturschwankungen signifikant verbessert werden.

Die einzelnen Verfahrensparameter sowie die Eigenschaften des erhaltenen Propylen-Ethylen-Copolymers sind in der nachfolgenden Tabelle I wiedergegeben.

Vergleichsbeispiel B

Die Polymerisation im kontinuierlichen 800 l Gasphasenreaktor wurde analog zu Vergleichsbeispiel A durchgeführt. Die Prozeßparameter waren analog zu Beispiel 2.

Die Kalibrierung der radioaktiven Absorptionsmessung erfolgte analog zu Vergleichsbeispiel A. Die Reaktorstandskontrolle im kontinuierlichen Polymerisationsbetrieb wurde auf 89 % eingestellt.

Nach 75 Stunden stabiler Gasphasenpolymerisation wurde der Reaktor entspannt. Die Innenbesichtigung ergab 4 kg Brocken im Reaktor mit Belagsbildungen an der Rührerwendel. Die Menge an Polymergriesbett im Reaktor nach der Abstellung lag bei 217 kg.

Die Auswertung der Trendlinien der Druck- und Temperaturführung sowie die Meßsignalwiedergabe der radioaktiven Absorptionsmessung ergab, dass bei den Trendlinien der Druck- und Temperaturführung langgezogene Schwankungen von ca 1 bis 2 % vom Mittelwert innerhalb von 1 Stunde auftraten. Die Meßsignalwiedergabe der radioaktiven Absorptionsmessung wies unregelmäßige oszillierende Schwankungen im Sekundenbereich auf, deren Maxima und Minima mehr als 50 % vom Mittelwert einer idealisierten Kurve mit Sägezahnstruk-

tur sowohl bezüglich der Intensität als auch bezüglich der Zeitachse abwichen.

Die einzelnen Verfahrensparameter sowie die Eigenschaften des erhaltenen Propylen-Ethylen-Copolymer sind in der nachfolgenden Tabelle I wiedergegeben.

Die in der Tabelle I aufgeführten Eigenschaften der erhaltenen Polymere wurden folgendermaßen ermittelt:

Schmelzflußrate (MFR):	nach ISO 1133, bei 230°C und 2,16 kg
Ethylengehalte [Gew.-%]:	durch Auswertung entsprechender IR-Spektren
Produktivität: [g Polymer / g Katalysator]	Aus dem Chlorgehalt des erhaltenen Polymeren, wobei dieser wiederum durch Elementaranalyse bestimmt wird. Dabei wurde die Produktivität aus dem Quotienten aus dem Chlorgehalt des Katalysators und dem Chlorgehalt des erhaltenen Polymeren bestimmt.
Polymergrießmorphologie [Gew.%]:	durch Siebanalyse

Tabelle I

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel B
Reaktordruck [bar]	32	32	23	23
Reaktortemperatur [°C]	80	80	80	80
Rührerumdrehung [U/min]	80	80	80	80
Wasserstoff [Vol%]	2,9	2,9	0,2	0,2
Ethylen [Vol%]			1,0	1,0
MFR [g/min]	43,4	44,2	2,1	2,0
Ethylengehalt [Gew.-%]			2,9	2,9
Produktivität [gPP/gKat]	13500	12950	15 500	15 000
Polymergriesmorphologie:				
<0,125 mm [Gew.-%]			2,4	2,9
<0,25 mm[Gew.-%]			6,7	6,1
<0,5 mm [Gew.-%]			13,8	15,3
<1,0 mm [Gew.-%]			31,2	30,4
<2,0 mm [Gew.-%]			41,3	35,1
>2,0 mm [Gew.-%]			4,7	10,2
>5,0 mm [in g/pro 20 kg erhaltenes Polymer]			50,6	480

Aus den erhaltenen Meßergebnissen folgt u. a., dass die radioaktive Rückstreumessung gegenüber der radioaktiven Absorptionsmessung u. a. folgende Vorteile aufweist: eine diskrete Sägezahnstruktur des Meßsignals für die Füllstandsmessung, weiterhin äquidistante Austragsintervalle, eine schnelle und empfindliche Reaktion auf Füllstandsänderungen, eine verbesserte Temperatur-, Druck- und Kreisgasführung, eine erhöhte Prozeßstabilität verbunden mit einer optimierten Morphologie des erhaltenen Polymerpulvers. Weiterhin beobachtet man eine geringere Brockenbildungstendenz im Reaktor und eine Steigerung der Produktivität. Darüber hinaus erweist es sich als günstig, daß die radioaktive Rückstreumessung als absolute Reaktorfüllstandsmessung es ermöglicht, die Abhängigkeit der radioaktiven Absorptionsmessung zur Standkontrolle u.a. von der Trombenform, den Betriebsparametern und vom Produkttyp mit Hilfe der Rückstreusonde zu eliminieren. Bei der radioaktiven Absorptionsmessung ist es möglich, mit Strahlern geringerer Aktivität zu arbeiten, was zur Folge hat, daß das Strahlungsfeld um den Reaktor niedriger wird und daß die verwendeten Strahler leichter handhabbar sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zu Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen, wobei die jeweilige Phasengrenzfläche im Reaktor mit Hilfe einer ionisierenden Strahlung gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Meßeinheit bestehend aus einer Strahlungsquelle, welche eine ionisierende Strahlung emittiert und einen entsprechenden Detektor an die Phasengrenzfläche im Reaktor herangeführt und dort flexibel fixiert wird, wobei die Reaktorfüllstandsmessung in der Weise erfolgt, dass man die Phasengrenzfläche mit Hilfe der radioaktiven Rückstreumessung ermittelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Meßeinheit bestehend aus der Strahlungsquelle und dem Detektor an die Phasengrenzfläche im Reaktor herangeführt und dort flexibel fixiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Meßeinheiten bestehend aus jeweils einer Strahlungsquelle und einem Detektor an unterschiedlichen Stellen im Reaktor, aber in der Nähe der Phasengrenzfläche zur Reaktorfüllstandsmessung eingesetzt werden, wobei diejenige Meßeinheit verwendet wird, die der Phasengrenzfläche am nächsten steht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Strahlungsquelle verwendet wird, welche eine radioaktive Strahlung emittiert.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Detektor ein Szintillationszähler eingesetzt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses bei der kontinuierlichen Polymerisation von C_2-C_8-Alk-1-enen verwendet wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymerisationsprozessen um Gasphasenverfahren handelt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsprozesse mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems durchgeführt werden, welches neben

einer titanhaltigen Feststoffkomponente a_1 noch Cokatalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen b_1, und Elektronendonorverbindungen c_1, aufweist.

Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsprozesse mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems auf der Basis von Metallocenverbindungen oder von polymerisationsaktiven Metallkomplexen durchgeführt werden.

Vorrichtung zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen durch Messung der jeweiligen Phasengrenzfläche im Reaktor mit Hilfe einer ionisierenden Strahlung, wobei der jeweilige Reaktor mindestens eine Meßeinheit aufweist, die aus einer Strahlungsquelle, welche eine ionisierende Strahlung emittiert und einen entsprechenden Detektor besteht, wobei die Meßeinheit flexibel an der Phasengrenzfläche im Reaktor fixiert ist und die Reaktorfüllstandsmessung mit Hilfe der radioaktiven Rückstreumessung erfolgt.

Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei die Meßeinheit bestehend aus der Strahlungsquelle und dem Detektor an einem beweglichen Stab befestigt ist, der an der Phasengrenzfläche im Reaktor fixiert ist.

Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei mehrere Meßeinheiten bestehend aus jeweils einer Strahlungsquelle und einem Detektor an unterschiedlichen Stellen im Reaktor aber in der Nähe der Phasengrenzfläche befestigt sind.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/16019 A3

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: G01F 23/288

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09683

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2001 (22.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 41 813.9 25. August 2000 (25.08.2000) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASELL POLYPROPYLEN GMBH** [DE/DE]; 55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BIDELL, Wolfgang** [DE/DE]; G 7, 18, 68158 Mannheim (DE). **LUTZ, Gerald** [DE/DE]; Minzeweg 3, 50999 Köln (DE). **LANGHAUSER, Franz** [DE/DE]; Haagweg 18, 67152 Ruppertsberg (DE). **SCHERER, Günter** [DE/DE]; Mantelbergstr. 36, 67435 neustadt an der Weinstrasse (DE). **MECKELNBURG, Dirk** [DE/DE]; Schanzstr. 105, 67063 Ludwigshafen (DE). **OELZE, Jürgen** [DE/DE]; Rheinecke 20, 67071 Ludwigshafen (DE). **GERBIG, Hans-Jürgen** [DE/DE]; Lange Gewann 69, 67346 Speyer (DE). **HÜHNERBEIN, Jürgen** [DE/DE]; Königsfeld 19, 53562 Katherinen (DE).

(74) Anwalt: **SEELERT, Stefan**; Basell Polyolefine GmbH, Intellectual Property, Carl-Bosch-Strasse 38, F 206, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 27. Juni 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR MEASURING THE LEVEL OF A MEDIUM IN A REACTOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REAKTORFÜLLSTANDSMESSUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for measuring the level of a medium in a reactor during continuously operated polymerisation processes, whereby the limiting surface of each phase in the reactor is measured with the aid of an ionising radiation. Said method is characterised in that at least one measuring unit, consisting of a radiation source that emits ionising radiation and a corresponding detector, is brought up to the limiting surface in the reactor and is fixed in a flexible manner in the vicinity. To measure the level of the medium, the limiting surface of the phase is determined by measuring the radioactive backscatter of said phase.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Reaktorfüllstandsmessung bei kontinuierlich betriebenen Polymerisationsprozessen, wobei die jeweilige Phasengrenzfläche im Reaktor mit Hilfe einer ionisierenden Strahlung gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Meßeinheit bestehend aus einer Strahlungsquelle, welche eine ionisierende Strahlung emittiert und einem entsprechenden Detektor an die Phasengrenzfläche im Reaktor herangeführt und dort flexibel fixiert wird, wobei die Reaktorfüllstandsmessung in der Weise erfolgt, dass man die Phasengrenzfläche mit Hilfe der radioaktiven Rückstreumessung ermittelt.

WO 02/16019 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/09683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01F23/288

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 300 781 A (DIMARTINO JOHN M) 5 April 1994 (1994-04-05) the whole document	1-5, 10-12
X	US 2 378 219 A (HARE DONALD G C) 12 June 1945 (1945-06-12) the whole document	1-5, 10-12
X	US 2 714 167 A (GERHARD HERZOG) 26 July 1955 (1955-07-26) column 4, line 34 -column 5, line 21; figure 3	1-5, 10-12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 March 2002	05/04/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Boerrigter, H

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ·tional Application No
PCT/EP 01/09683

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 22, 9 March 2001 (2001-03-09) & JP 2001 124613 A (TEIJIN ENGINEERING KK), 11 May 2001 (2001-05-11) abstract -----	1,6-9

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inter ...onal Application No
PCT/EP 01/09683

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5300781 A	05-04-1994	BR 9206877 A	28-11-1995
		CA 2122130 A1	24-06-1993
		EP 0616686 A1	28-09-1994
		JP 7501624 T	16-02-1995
		WO 9312407 A1	24-06-1993
US 2378219 A	12-06-1945	US 2348810 A	16-05-1944
US 2714167 A	26-07-1955	NONE	
JP 2001124613 A	11-05-2001	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09683

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01F23/288

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 300 781 A (DIMARTINO JOHN M) 5. April 1994 (1994-04-05) das ganze Dokument	1-5, 10-12
X	US 2 378 219 A (HARE DONALD G C) 12. Juni 1945 (1945-06-12) das ganze Dokument	1-5, 10-12
X	US 2 714 167 A (GERHARD HERZOG) 26. Juli 1955 (1955-07-26) Spalte 4, Zeile 34 -Spalte 5, Zeile 21; Abbildung 3	1-5, 10-12

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. März 2002	05/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Boerrigter, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09683

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 22, 9. März 2001 (2001-03-09) & JP 2001 124613 A (TEIJIN ENGINEERING KK), 11. Mai 2001 (2001-05-11) Zusammenfassung	1,6-9

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu ..., die zur selben Patentfamilie gehören

Inter- tionales Aktenzeichen
PC1/EP 01/09683

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5300781	A	05-04-1994	BR	9206877 A	28-11-1995
			CA	2122130 A1	24-06-1993
			EP	0616686 A1	28-09-1994
			JP	7501624 T	16-02-1995
			WO	9312407 A1	24-06-1993
US 2378219	A	12-06-1945	US	2348810 A	16-05-1944
US 2714167	A	26-07-1955	KEINE		
JP 2001124613	A	11-05-2001	KEINE		

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ルッツ，ゲラルド
ドイツ、ケルン ５０９９９、ミンツェヴェーク ３
(72)発明者 ラングハオザー，フランツ
ドイツ、ルッペルツベルク ６７１５２、ハーグヴェーク １８
(72)発明者 シェーレル，ギュンター
ドイツ、ノイシュタット アン デア ヴァインシュトラッセ ６７４３５、マンテルベルクシュトラーセ ３６
(72)発明者 メーケルンブルク，ディルク
ドイツ、ルードヴィヒシャーフェン ６７０６３、シャンツシュトラッセ １０５
(72)発明者 オエルツェ，ユーゲン
ドイツ、ルードヴィヒシャーフェン ６７０７１、ライネッケ ２０
(72)発明者 ゲルビク，ハンス－ユーゲン
ドイツ、シュペイェル ６７３４６、ランゲ ゲヴァン ６９
(72)発明者 ヒューナーバイン，ユーゲン
ドイツ、カテリネン ５３５６２、ケーニクスフェルト １９

Ｆターム(参考) 2F014 AA08 FD01
4G070 AA01 AB06 BB32 CA30 CB17 DA21
4J011 AB11 BA01 MA14