

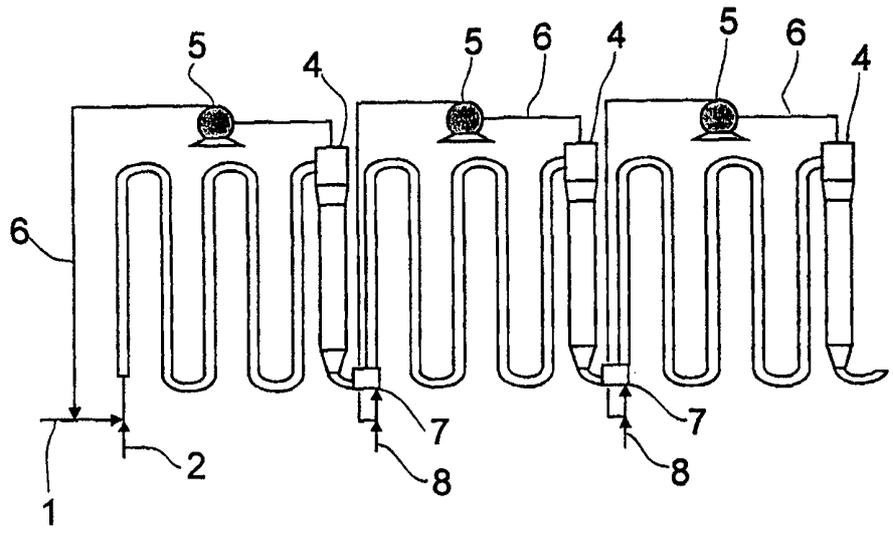


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 2/34, 2/00, 10/00, B01J 19/24, 8/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/49055 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 2000 (24.08.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01253 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Februar 2000 (16.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 07 021.0 19. Februar 1999 (19.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ELENAC GMBH [DE/DE]; D-77694 Kehl (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEICKERT, Günter [DE/DE]; Rosenthal 87a, D-48683 Ahaus (DE). (74) Anwalt: MEYER, Thomas; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, 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), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR GAS PHASE POLYMERISATION OF α -OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND APPARAT ZUR GASPHESENPOLYMERISATION VON α -OLEFINEN



(57) Abstract

The invention relates to a method for the gas phase polymerisation of α -olefins at temperatures of between 20 and 130 °C and pressures of 1 to 100 bar. The method is characterised in that the polymerisation is carried out in a tubular reactor with a length:diameter ratio of > 100. The growing polymer particles pass through the tubular reactor in its longitudinal direction without a significant part of the flow of polymer particles being guided in a circular path.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Gasphasenpolymerisation von α -Olefinen bei Temperaturen zwischen 20 und 130 °C und Drücken von 1 bis 100 bar, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in einem röhrenförmigen Reaktor mit einem Länge:Durchmesser-Verhältnis von > 100 durchführt, wobei die wachsenden Polymerpartikeln den röhrenförmigen Reaktor in seiner Längsrichtung durchlaufen, ohne dass ein wesentlicher Teil des Polymerpartikelstroms im Kreis geführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren und Apparat zur Gasphasenpolymerisation von α -Olefinen

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Gasphasenpolymerisation von α -Olefinen bei Temperaturen zwischen 20 und 130°C und Drücken von 1 bis 100 bar. Weiter betrifft die Erfindung einen röhrenförmigen Reaktor zur Gasphasenpolymerisation von α -Olefinen mit einem Länge:Durchmesser-Verhältnis von >100 .

Zur Polymerisation von α -Olefinen, insbesondere zur Homo- und Copolymerisation von Ethylen und Propylen sowie zur Copolymerisation dieser Olefine mit höheren α -Olefinen haben sich Gasphasenpolymerisationsverfahren als besonders wirtschaftliche Verfahren bewährt. Insbesondere zur Herstellung von Ethylenhomo- und -copolymeren werden diese Gasphasenpolymerisationen meist in Wirbelschichtreaktoren durchgeführt. Beispiele für solche Gasphasenwirbelschichtverfahren werden in US-A-5 208 109 und in 20 US-A-5 041 473 beschrieben.

Bei den bekannten Gasphasenwirbelschichtverfahren wird das Reaktionsgas, welches neben den Monomeren gegebenenfalls auch Regler und Inertgase enthalten kann, im Kreis geführt und zur Durchmischung des Wirbelbetts, welches aus kleinteiligen Polymerisatpartikeln besteht, genutzt. Im Verlauf des Polymerisationsprozesses wachsen die Polymerisatpartikeln und werden entweder kontinuierlich oder intermittierend aus dem Reaktor ausgetragen. Durch die nahezu perfekte Durchmischung des Wirbelbettes und durch den Austrag nur eines geringen Teils des Reaktorinhalts weisen die Polymerpartikeln im Reaktor eine sehr unterschiedliche Verweilzeit auf. So werden teilweise Partikeln ausgetragen, die nur sehr kurze Zeit dem Polymerisationsprozeß ausgesetzt waren und entsprechend geringe Durchmesser haben. Andererseits gibt es Partikeln, die sich lange im Polymerisationsreaktor aufgehalten haben, bevor sie aus dem Reaktor ausgetragen werden. Das Ergebnis ist, daß die Polymerisatpartikeln eine sehr breite Verweilzeitverteilung aufweisen.

40 Um eine definierte strukturelle Inhomogenität des Polymeren zu erzielen, z.B. bei der Erzeugung von bimodalem Polyethylen oder sogenanntem High Impact Polypropylen, kann man die Polymerisation entweder in mehreren Apparaten oder in unterschiedlichen Reaktionszonen desselben Apparates durchführen, in jedem Fall müssen 45 die Polymerisatpartikeln aber verschiedenen Reaktionsbedingungen ausgesetzt sein. Diese unterschiedlichen Reaktionsbedingungen können z.B. durch unterschiedliche Temperatur, unterschiedlichen

Druck, unterschiedliche Monomerkonzentrationen oder unterschiedliche Konzentrationen des Reglers wie beispielsweise Wasserstoff oder Kombinationen davon gekennzeichnet sein. Ist die Verweilzeitverteilung der Polymerisatpartikeln in den unterschiedlichen 5 Reaktionszonen oder in den unterschiedlichen Reaktionsapparaten jedoch breit, wie es bei der oben geschilderten Gasphasenwirbelschichtpolymerisation der Fall ist, so schwimmen die durch die unterschiedlichen Prozeßparameter erzielten Polymerisateigenschaften und das Polymerprodukt weist eine breite statistische 10 Verteilung unterschiedlicher Polymerpartikeln auf.

Um den Einfluß einer breiten Verweilzeitverteilung und die damit verbundene Breite der Verteilung der Partikeleigenschaften zu vermindern wurden Ansätze verfolgt, die Zahl der hintereinander 15 gekoppelten Reaktoren zu vergrößern. So wird in US-A-5 504 166 ein horizontal liegender Reaktor beschrieben, dessen Volumen in Kammern unterteilt wurde, so daß das Polymerisatpulver nur von Kammer zu Kammer vorwärtsfließen kann. Die Kammern selber können dabei als nahezu ideal durchmischt angesehen werden. Das Polymerisatpulver in den einzelnen Kammern wird durch mechanische Rührer 20 durchmischt.

Ein ähnliches Gasphasenpolymerisationsverfahren wird in US-A-5 378 434 beschrieben. Bei diesem Verfahren bestehen die 25 einzelnen Reaktionskammern aus Polymerisatwirbelschichten, in den verschiedenen Kammern können dabei unterschiedliche Gaszusammensetzungen eingestellt werden, so daß die Herstellung bi- oder multimodaler Polymerisate möglich ist. Durch die nahezu ideale Durchmischung der Polymerpartikel in den einzelnen Reaktorkammern 30 weisen aber auch diese Prozesse relativ große Produktinhomogenitäten aufgrund der breiten Verweilzeitverteilung der Polymerpartikeln in den einzelnen Reaktoren auf.

Die Unterschiede in der Struktur des Polymeren von Teilchen zu 35 Teilchen und damit die Inhomogenität des Polymerproduktes sind um so größer je breiter die Verweilzeitverteilung ist. Aus reaktionstechnischen Grundlagen ist bekannt, daß der einzelne gut durchmischte Reaktor wie z.B. ein Rührkessel oder ein Wirbelbettreaktor die breiteste Verweilzeitverteilung und ein Rohrreaktor 40 mit Pfropfenströmung die engste Verweilzeitverteilung aufweisen. Im theoretischen Idealfall entspricht der Pfropfenstromrohrreaktor einer Reaktorkaskade mit unendlich vielen Mischzellen.

In WO-97/04015 wird nun ein Gasphasenpolymerisationsverfahren beschrieben, welches in einem Strömungsrohr durchgeführt wird. Dieses Strömungsrohr ist jedoch als Schleife angeordnet, so daß die Polymerisatpartikel während des Polymerisationsprozesses im Kreis 45

geführt werden. Da die Partikelzirkulationszeiten in diesem Schleifenreaktor sehr kurz sind, um eine intensive Durchmischung der Partikeln zu erreichen, und diese Partikelzirkulationszeiten weit unterhalb der mittleren Verweilzeit liegen, weist auch dieser Prozeß eine Partikel-Verweilzeitverteilung auf, die sich von einem üblichen Wirbelbettreaktor nicht wesentlich unterscheidet.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Gasphasenpolymerisationsverfahren zur Polymerisation von α -Olefinen bereitzustellen, welches durch eine enge Verweilzeitverteilung der Polymerisatpartikeln gekennzeichnet ist und dadurch geeignet ist, insbesondere bimodale und multimodale Polymerisate von ausgezeichneter Homogenität herzustellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Gasphasenpolymerisation von α -Olefinen bei Temperaturen zwischen 20 und 130°C und Drücken von 1 bis 100 bar gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymerisation in einem röhrenförmigen Reaktor mit einem Länge:Durchmesser Verhältnis von >100 durchführt, wobei die wachsenden Polymerpartikeln den röhrenförmigen Reaktor in seine Längsrichtung durchlaufen, ohne daß ein wesentlicher Teil des Polymerpartikelstroms im Kreis geführt wird. Weiterhin wurde ein röhrenförmiger Reaktor zur Gasphasenpolymerisation von α -Olefinen mit einem Länge:Durchmesser Verhältnis von >100 gefunden, welcher mindestens eine Einrichtung zur Reaktionsgaseinspeisung, mindestens eine Einrichtung zur Katalysatoreinspeisung, ein Polymeraustragssystem und mindestens eine Einrichtung zur Abtrennung des Reaktionsgases von den Polymerpartikeln und Rückführung des Reaktionsgases in den Eingangsbereich des Reaktors oder zur Einspeisung des Reaktionsgases stromaufwärts von der Abtrennposition aufweist.

Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens entsprechen hinsichtlich Temperatur und Druckverhältnissen im allgemeinen denen von bekannten Gasphasenwirbelschichtverfahren, wobei das Verfahren allerdings die Möglichkeit bietet, diese Temperaturen in den üblichen Bereichen an verschiedenen Teilen des Reaktors zu variieren. Das Verfahren kann bei Temperaturen zwischen 20 und 130°C, insbesondere bei Temperaturen zwischen 70 und 120°C und besonders vorteilhaft zwischen 80 und 110°C durchgeführt werden. Auch die Reaktionsdrücke können in den Bereichen liegen, wie sie für Gasphasenwirbelschichtpolymerisationen üblich sind. So läßt sich das Verfahren vorteilhaft bei Drücken zwischen 5 und 50 bar, besonders bevorzugt bei Drücken zwischen 15 und 30 bar durchführen.

Ein wichtiges charakteristisches Merkmal für den erfindungsgemäßen Reaktor ist sein Länge:Durchmesser-Verhältnis. Je größer dieses Länge:Durchmesser-Verhältnis ist, desto enger wird im allgemeinen die Verweilzeitverteilung der Polymerpartikeln. Bei extrem
5 langen und dünnen Reaktoren ist entweder der Druckabfall in Richtung der Längskoordinate unökonomisch groß oder der erreichte Durchsatz zu klein, so daß die Reaktorgeometrie hierdurch begrenzt wird. Gute Strömungsverhältnisse der Polymerisatpartikeln mit annähernd pfropfenförmiger Strömung sowie enge Verweilzeit-
10 verteilungen der Polymerisatpartikeln erhält man bereits bei Polymerisationsreaktoren mit einem Länge:Durchmesser-Verhältnis von >100, vorzugsweise haben die röhrenförmigen Reaktoren ein Länge:Durchmesser-Verhältnis von >300, besonders bevorzugt zwischen 300 und 1000.

15

Eine bevorzugte Geometrie eines erfindungsgemäßen Reaktors für den technischen, kommerziellen Maßstab ist durch einen Rohrdurchmesser im Bereich von 10 bis 100 cm und eine Länge von 50 bis 2000 m gekennzeichnet.

20

Im Gegensatz zu dem in WO-97/04015 beschriebenen Gasphasenpolymerisationsverfahren, welches in einem schleifenförmigen Rohrreaktor durchgeführt wird, ist das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerpartikeln den
25 röhrenförmigen Reaktor in seiner Längsrichtung durchlaufen, ohne daß ein wesentlicher Teil des Polymerpartikelstroms im Kreis geführt wird. Geringe Teile des Polymerpartikelstroms können z.B. in erfindungsgemäßen Reaktoren, bei denen im Verlauf der Polymerisation die Gaszusammensetzung geändert werden soll und dabei
30 ein Teil des Reaktionsgases abgetrennt und an den Anfang oder eine stromaufwärts gelegene Position zurückgeführt wird, mit diesem zirkulierenden Reaktionsgas mitgerissen werden und auf diese Weise im Kreis geführt werden. Auch kann in Teilen des Reaktors, deren Gesamtlänge jedoch klein gegen die Reaktorlänge ist, eine
35 intensivere Rückvermischung des Pulvers, z.B. aus wärmetechnischen Gründen, zur besseren Einmischung von zugespeisten Komponenten, zur Ermöglichung einer gleichmäßigeren Monomersorption in das Polymerpulver oder zur Abtrennung unerwünschter Polymerfraktionen, erfolgen, ohne daß die Breite der Gesamtverweilzeitverteilung
40 dadurch wesentlich beeinträchtigt wird. Die Hauptmenge der Partikeln durchläuft jedoch den erfindungsgemäßen Rohrreaktor nur in seiner Längsrichtung.

Der geringe Anteil an im Kreis geführten Polymerpulver kann auch
45 durch das Kreislaufverhältnis (KLV) beschrieben werden:

$$\text{KLV} = \frac{\Sigma \text{ Polymermassenströme in Rückführungen}}{\text{Polymermassenstrom am Reaktorausgang}}$$

5

Erfindungsgemäß ist das KLV in der Regel $< 0,1$, vorzugsweise $< 0,05$.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, 10 daß das Feststoffmassenverhältnis zwischen den Massenströmen am Reaktoreingang (Katalysatorpartikeln oder Präpolymerisat) zum Reaktorausgang (Polymerisat) $< 1:100$, besonders bevorzugt $< 1:1000$ ist. Weiterhin ist im allgemeinen das Verhältnis der Masse des hergestellten Polymerisats zu der Masse der Katalysatormetallkom- 15 ponente $> 50\,000$, vorzugsweise $> 100\,000$, besonders bevorzugt $> 500\,000$.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in einem röhren- 20 förmigen Reaktor durchgeführt, der im wesentlichen vertikal angeordnet ist. Ein solcher Reaktor weist alternierend aufwärts bzw. abwärts gerichtete Rohrabschnitte auf, die jeweils durch Bögen mit relativ geringem Radius miteinander verbunden sind. Der Durchmesser des Rohres kann dabei variieren. So kann es vorteilhaft sein, daß z.B. der Durchmesser der aufwärts gerichteten 25 Rohrabschnitte wenigstens teilweise geringer ist als der der abwärts gerichteten Abschnitte. Bei solchen Reaktoren bezieht sich das oben genannte Länge:Durchmesser-Verhältnis dann auf den mittleren Durchmesser des Reaktors. Durch die vertikale Anordnung der Reaktorröhren wird ein besonders guter Kontakt von Gas und Poly- 30 merpartikelpulver erreicht und das unerwünschte Absetzen des Pulvers infolge der Schwerkraft mit katastrophalen Folgen (Wandbeläge, lokaler Hotspot) kann wesentlich besser vermieden werden.

In den vertikalen Rohrteilen mit aufwärts gerichteter Strömung 35 beträgt im allgemeinen die Strömungsgeschwindigkeit ein Mehrfaches der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, während in den Reaktorteilen mit abwärts gerichteter Teilchenströmung die Gasströmungsgeschwindigkeit wesentlich geringer sein kann. Bei im oberen Teil des Reaktors erfolgter Trennung von Gas und Feststoff 40 kann sich das Gas hier sogar im Gegenstrom zur Partikelphase bewegen, d.h. aufwärtsgerichtet in einem vom Hauptstrom getrennten Gaskreislauf. Die Reaktorteile mit abwärtsgerichteter Partikelströmung können damit sowohl schwach fluidisiert als auch als Rieselreaktoren mit relativ hohen Feststoffphasenanteilen betrie- 45 ben werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die effektive Axialgeschwindigkeit des Polymerpulvers in Reaktorteilen mit aufwärts gerichteter Strömungsrichtung weniger als 80 % der Geschwindigkeit des Reaktionsgases in diesen Reaktorteilen beträgt. Die effektive Axialgeschwindigkeit des Polymerpulvers in diesen Reaktorteilen mit aufwärts gerichteter Strömungsrichtung beträgt vorzugsweise 5 bis 200 cm/sec, besonders bevorzugt 10 bis 100 cm/sec. In den abwärts gerichteten Rohrteilen liegt diese Geschwindigkeit dagegen in der Regel zwischen 200 cm/s (im Fall des Gleichstromes von Gas- und Teilchenstrom) und 2 cm/s (im Fall des Gegenstroms).

Besonders bevorzugt herrscht in den abwärtsdruchströmten Rohrteilen eine effektive Axialgeschwindigkeit des Polymerpulvers von ca. 1 bis 5 cm/s.

Die aufwärtsgerichteten vertikalen Rohrteile können aber auch im sogenannten "Slugging"-Regime betrieben werden. Dabei erreicht der Durchmesser der über der Reaktorlänge wachsenden Gasblasen unter dem Fachmann wohlbekannten Bedingungen den Durchmesser des Rohres, und es bilden sich Polymerpulverpfropfen ("Slugs") unterschiedlicher Länge, die vom Gas mit relativ gleichmäßiger Geschwindigkeit nach oben transportiert werden. Dabei sind die Slugs entlang der Reaktorlänge alternierend angeordnet, so daß sich die feststoffreichen Slugs mit feststoffarmen Gaspfropfen abwechseln. Vom Ende eines Slugs rieselt während des Transportes Pulver durch den dazwischenliegenden Gaspfropfen auf den "Kopf" des nachfolgenden Slugs, während gleichzeitig jeder Slug von Gas mit geringer Geschwindigkeit in Strömungsrichtung durchströmt wird. Die Zeit zwischen dem Entstehen und Zerfallen eines Slugs liegt in der Größenordnung von einigen Sekunden, so daß sich auch bei relativ großer Polymerisationswärmeentwicklung keine wirklich bedeutsamen Temperaturgradienten im Slug aufbauen können.

Besonders vorteilhaft bei dieser Betriebsweise sind weiterhin:

- a) die Selbstreinigung der Reaktorwand infolge der Scherwirkung des Pulvers in Reaktorwandnähe
- b) die in weiten Grenzen variier- und steuerbare Verweilzeit des Pulvers
- c) die Erschwerung des Herausblasens von kleinen Teilchen (Katalysator!)
- d) die gehemmte Rückvermischung des Pulvers

Kombiniert man die im Slugging betriebenen feststoffreichen aufwärtsgerichteten Rohrteile mit im Gleichstrom von Gas und Pulver betriebenen abwärtsgerichteten Rohrteilen, dann ergibt sich eine

weitere, ökonomisch besonders günstige erfindungsgemäße Version des Reaktors, die durch einfache Konstruktion und Betriebsweise sowie durch relativ kurze Reaktorlängen ausgezeichnet ist.

- 5 Da die Polymerisation von α -Olefinen ein exothermer Prozeß ist, ist es erforderlich, daß die Reaktionswärme effektiv abgeführt werden kann. Die Wärmeabfuhr erfolgt vorzugsweise über die Reaktorwand. Vorteilhaft ist z.B., wenn das Reaktionsrohr mit einem Kühlmantel versehen ist, in welchem eine Kühlflüssigkeit, z.B.
- 10 Wasser, zirkulieren kann. Um die Reaktionstemperatur konstant zu halten oder, wenn gewünscht, an verschiedenen Reaktorteilen unterschiedliche definierte Temperaturen einstellen zu können, ist es weiterhin von Vorteil, das Kühlsystem zu segmentieren.
- 15 Nach dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren können verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomere zur Polymerisation gebracht werden. Zu nennen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, Iso-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und auch höhere α -Olefine; weiterhin kommen z.B. auch Diene wie Butadien
- 20 und Cyclopentadien und Cycloolefine wie Cyclopenten und Cyclohexen in Betracht. In Abhängigkeit von dem verwendeten Katalysatorsystem können auch polare Monomere wie Acrylsäureester oder Vincylacetat polymerisiert bzw. als Comonomere eingesetzt werden. Die ethylenisch ungesättigten Monomere können allein oder
- 25 in Mischungen polymerisiert werden. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß als α -Olefine Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder Gemische dieser Monomere eingesetzt werden, wobei die Copolymerisation von Ethylen mit 1-Buten oder 1-Hexen sowie
- 30 die Homopolymerisation von Ethylen und Propylen besonders bevorzugt sind.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere die Möglichkeit, sehr homogene Polymerprodukte herzustellen, macht

35 sich besonders dann bemerkbar, wenn die Reaktionsbedingungen entlang des röhrenförmigen Reaktors variiert werden. So ist es, wie eingangs erwähnt, von Vorteil, daß entlang des Reaktorrohres unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden. Noch ausgeprägter lassen sich die Produkteigenschaften variieren und insbesondere

40 vorteilhafte bi- oder multimodale Polymerprodukte herstellen, indem in verschiedenen Bereichen des röhrenförmigen Reaktors unterschiedliche Gaszusammensetzungen eingestellt werden. Die einfachste Möglichkeit die Gaszusammensetzung entlang des Rohrreaktors zu verändern besteht darin, daß entlang des Reaktorrohres durch

45 entsprechende Einspeisvorrichtungen frische Reaktionsgasbestandteile zugegeben werden. So kann z.B. das Reaktionsgas mit frischen Monomeren angereichert werden oder es kann zusätzlich Mole-

kulargewichtsregler wie etwa Wasserstoff eingespeist werden. Insbesondere für den Fall, daß entlang des Reaktorrohres an verschiedenen Positionen frisches Monomer zugegeben wird, ist es von Vorteil, dieses Monomer auch zur Abfuhr der Reaktionswärme zu be-
5 nutzen. Das kann z.B. dadurch geschehen, daß das Monomer in küh-
ler Form, möglicherweise auch bei einer Temperatur unterhalb des
Taupunktes des zugespeisten Monomerengemisches, zugegeben wird.

Noch größere Variationsmöglichkeiten bei der Einstellung der Po-
10 lymereigenschaften kann man erreichen, indem bei dem Reaktor min-
destens eine Einrichtung zur Gas-Feststofftrennung im Bereich
zwischen Eingang und Ausgang des Reaktors angeordnet ist und da-
bei der Feststoffanteil weiter in Strömungsrichtung durch den Re-
aktor geführt wird und das abgetrennte Reaktionsgas zurückgeführt
15 und stromaufwärts wieder in den Reaktor eingespeist wird. Eine
solche Gas-Feststofftrennung läßt sich am einfachsten durch einen
Zyklon erreichen. Dieser Zyklon ist vorzugsweise am oberen Ende
eines abwärts gerichteten Rohrteils angeordnet, so daß das Poly-
merisatpulver in diesen Rohrteil durch den Einfluß der Schwer-
20 kraft hineinrieseln kann. Das abgetrennte Reaktionsgas kann dann
zurückgeführt werden und entweder am Eingang des Reaktors oder
zumindest an einer Position stromaufwärts von diesem Zyklon wie-
der in den Reaktor eingespeist werden. Dabei kann es vorteilhaft
sein, das Reaktionsgas zu kühlen, um auf diese Weise zusätzlich
25 Reaktionswärme aus dem Prozeß abzuführen. Auch ist es im allge-
meinen sinnvoll das im Kreis geführte Reaktionsgas mit den im
Prozeß verbrauchten Monomeren und anderen Reaktionskomponenten
anzureichern, um auf diese Weise konstante Gasbedingungen in dem
entsprechenden Reaktorabschnitt einstellen zu können.

30

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfah-
rens ist dadurch gekennzeichnet, daß entlang des Reaktors einge-
speiste Gase am unteren Ende der Reaktorteile mit aufwärts ge-
richteter Strömungsrichtung und unterhalb des Ortes, an welchem
35 der Partikelstrom in diese Reaktorteile eintritt, zugeführt wer-
den. Dies kann am einfachsten dadurch erreicht werden, daß am un-
teren Ende der Reaktorteile mit aufwärts gerichteter Strömungs-
richtung ein Gasverteilerboden in der Art, wie er im Gasphasen-
wirbelschichtverfahren üblicherweise eingesetzt wird, angebracht
40 ist. Dabei strömt also der Polymerpartikelstrom durch einen un-
teren Bogen in das aufwärts gerichtete Reaktorrohrteil, fließt
dabei über diesen Gasverteilerboden hinweg und wird durch das neu
eingespeiste Reaktionsgas nach oben gewirbelt.

45

Ein vorteilhaftes Verfahren im Sinne der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Reaktor mindestens eine solche Gas-Feststofftrennungseinrichtung aufweist, vorzugsweise sogar zwei oder mehr dieser Einrichtungen.

5

Die Reaktionsbedingungen, die in den unterschiedlichen Reaktorbereichen eingestellt werden können, sind in breiter Weise variierbar. So können je nach dem gewünschten Polymer nacheinander Reaktionsbedingungen eingestellt werden, wie sie dem Fachmann aus anderen Gasphasenpolymerisationsverfahren, besonders aus einstufigen Prozessen bekannt sind. So kann die gewünschte Dichte insbesondere durch den Comonomeranteil eingestellt werden, das Molekulargewicht des Polymeren kann in der Regel wirkungsvoll durch die Konzentration z.B. von Wasserstoff beeinflußt werden.

10

Einen wesentlichen Einfluß auf die Polymereigenschaften haben natürlich die Katalysatoren, die zur Polymerisation eingesetzt werden. Als Katalysatoren kommen insbesondere geträgerte Katalysatoren in Betracht, wie sie üblicherweise auch bei anderen Gasphasenpolymerisationsverfahren eingesetzt werden.

15

Als Trägermaterial für die Katalysatoren eignen sich z.B. anorganische Oxide wie Silika, Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid, aber auch komplexere Trägermaterialien wie beispielsweise Alumosilikate oder Zeolithe können als Träger eingesetzt werden. Auch organische Trägermaterialien, beispielsweise auf Polystyrolbasis, kommen zu diesem Zweck in Betracht.

20

Als Katalysatoren lassen sich z.B. alle dem Fachmann bekannten Chrom-, Ziegler- oder Metallocenkatalysatoren einsetzen. Auch die dabei zu verwendenden Cokatalysatoren sind dem Fachmann bekannt; auch an diese stellt das erfindungsgemäße Verfahren keine besonderen Anforderungen. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, die geträgerten Katalysatorpartikeln zunächst einer Präpolymerisation zu unterwerfen. Diese Präpolymerisation, bei der nur geringe Monomermengen auf den Katalysatorpartikeln zur Polymerisation gebracht werden, kann entweder außerhalb des Reaktors z.B. in bekannter Weise durch Lösungs- oder Suspensionspolymerisation vorgenommen werden. Es ist jedoch auch möglich, am Anfang des Rohrreaktors im ersten Bereich eine solche Präpolymerisation in flüssiger oder gasförmiger Phase durchzuführen. In einer solchen Präpolymerisationszone sollten vorzugsweise jedoch nur geringe Mengen Monomer umgesetzt werden, die höchstens 5 %, vorzugsweise weniger als 2 % des gewünschten Polymerprodukts ausmachen. Für eine eventuelle Präpolymerisation sowie allgemein für den ersten Bereich der Polymerisation in dem erfindungsgemäßen Reaktor wird vorzugsweise nur ein Monomer eingesetzt, beispielsweise Ethylen

30

35

40

45

oder Propylen. Comonomerhaltige Reaktionsgasströme werden vorzugsweise erst im Anschluß an diese ersten Polymerisations-schritte in den Reaktor eingespeist.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Anfangsteil des erfindungsgemäßen Reaktors, d.h. der erste aufwärtsgerichtete Rohrabschnitt wie folgt gestaltet: Das untere Rohrstück dieses aufwärtsgerichteten Rohrabschnitts wird so ausgestaltet, daß es einen deutlich größeren Durchmesser als der obere Teil dieses Rohrabschnitts aufweist. In dieses untere Rohrstück wird der Katalysator eingespeist. Die Abfuhr der Reaktionswärme geschieht in diesem Rohrstück vornehmlich durch Einspeisung von flüssigem Monomer, vorzugsweise von flüssigem Propylen und/oder von flüssigem Inertgas, etwa Propan. In einer technischen Ausführungsform
10 sollte das untere Rohrstück einen Durchmesser von mindestens einem Meter, vorzugsweise von mindestens 2 m aufweisen. Dadurch wird u.a. eine effektive konvektive Kühlung erreicht. Die Gasgeschwindigkeit in dem unteren Rohrstück liegt vorteilhaft zwischen 0,2 und 0,6 ms⁻¹, die Bettdichte vorteilhaft zwischen 150 und
20 400 kg/m³. Der obere Teil des ersten aufwärtsgerichteten Rohrabschnitts weist demgegenüber einen geringeren Durchmesser auf, was zu einer höheren Strömungsgeschwindigkeit führt. Dieser Reaktor-teil kann auch als Multirohrreaktor ausgebildet sein, wodurch eine bessere Wärmeabfuhr über den Reaktormantel sowie eine sehr
25 eingeschränkte Rückvermischung erreicht werden kann.

Der erfindungsgemäße röhrenförmige Reaktor umfaßt mindestens eine Einrichtung zur Reaktionsgaseinspeisung, mindestens eine Einrichtung zur Katalysatoreinspeisung, ein Polymeraustragssystem und
30 mindestens eine Einrichtung zur Abtrennung des Reaktionsgases von den Polymerpartikeln und Rückführung des Reaktionsgases in den Eingangsbereich des Reaktors. Für den Fall, daß der Reaktor nur eine Einrichtung zur Abtrennung des Reaktionsgases von den Polymerpartikeln aufweist, ist diese am Ende des Reaktors angebracht
35 und mit dem Polymeraustragssystem gekoppelt. Vorzugsweise erfolgt die Abtrennung des Polymeren vom Gasstrom durch einen Zyklon. Der Teilchenstrom wird dann vorzugsweise in einen abwärtsgerichteten Rohrreaktorteil eingeleitet, der mit einem Gasstrom geringer Monomerkonzentration leicht fluidisiert wird, während die Produktentnahme vorzugsweise durch intermittierende oder kontinuierliche Entspannung am unteren Ende dieses Rohrstückes erfolgt, wobei der Füllstand in diesem Rohrstück konstant gehalten wird.
40

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktors
45 zeigt Fig. 1. Die Einspeisung des Reaktionsgases erfolgt über die Leitung (1), der Katalysator, gegebenenfalls in Verbindung mit einem geeigneten Cokatalysator, kann durch die Leitung (2) in den

Reaktor eingetragen werden. Das Polymerisationsgemisch wandert nun zunächst durch ein vertikal angeordnetes Rohrsystem von aufwärts und abwärts gerichteten Rohrteilen, die durch Bögen miteinander verbunden sind. In dem Zyklon (4) erfolgt eine erste Trennung der Polymerpartikel von dem Reaktionsgas. Das abgetrennte Reaktionsgas wird über einen Kompressor (5) und eine Kreisgasleitung (6), welche gegebenenfalls mit einer Kühleinrichtung versehen sein kann, wieder in den Reaktor eingespeist, wobei die Gaszusammensetzung durch die Dosierung des Reaktionsgasstromes 1 eingestellt werden kann. Das in dem Zyklon (4) vom Reaktionsgas getrennte Polymerpulver wird zunächst durch ein abwärts gerichtetes Rohrteil geleitet und dann wieder in ein aufwärts gerichtetes Rohrteil umgeleitet, wobei am unteren Ende dieses aufwärts gerichteten Rohrteils ein Gasverteilerboden (7) angebracht ist, 15 durch welches ein zweiter Kreisgasstrom (6), gegebenenfalls angereichert durch frisches Monomer oder zusätzliches Comonomer, in den Rohrreaktor eingespeist wird und zur Verwirbelung und zum weiteren Transport der Polymerpartikeln genutzt wird. Der in Fig. 1 schematisch wiedergegebene Reaktor enthält 3 Einrichtungen 20 zur Abtrennung des Reaktionsgases von den Polymerpartikeln, wobei die Dritte dieser Einrichtungen zugleich Bestandteil des Polymeraustragssystems ist.

Beispiel

25

Herstellung von bimodalen Ethylencopolymeren

Die Polymerisation wurde durchgeführt in einem Reaktor, bestehend aus einem ersten Rohrreaktorteil A (Länge = 80 m, Innendurchmesser = 5 cm), einer Gas-Feststofftrennung (Zyklon) mit integrier- 30 tem (nachfolgendem) Rieselreaktor B (Länge = 5 m, Innendurchmesser = 10 cm) und einem zweiten Rohrreaktorteil C (Länge = 120 m, Innendurchmesser = 5 cm), dem eine weitere Gas-Feststofftrennung mit Zellradausschleusung und nachfolgender Entspannung des Produktes angeschlossen wurde. Reaktorteil B wurde über einen weiteren entgegen der Polymerstromrichtung gerichtete Gaskreislauf in fluidisiertem Zustand gehalten, wodurch gleichzeitig eine gut regelbare Abtrennung des Wasserstoffs gelingt. Am Eingang des Reaktorteils A wurde 40 gh^{-1} eines präpolymerisierten Katalysators 40 (Ziegler-Natta-KChromkatalysator auf Kieselgel geträgert, mit Propylen in Suspension vorpolymerisiert) injiziert, dessen mittlere Aktivität im Reaktorteil A $5,98 \text{ kg PE}/(\text{g Prepolymer h})$, im Reaktorteil B $0,51 \text{ kg PE}/(\text{g Prepolymer h})$ und im Reaktorteil C $8,05 \text{ kg PE}/(\text{g Prepolymer h})$ betrug. Der mittlere Teilchendurchmesser des Prepolymeren betrug etwa $150 \mu\text{m}$. Durch Zwischeneinspeisungen von Ethylen und Wasserstoff wurde das molare Ethylen:Wasserstoff-Verhältnis im Reaktorteil A auf 4,8 und in den Reaktor-

teil B und C auf 100 eingestellt. Auf gleiche Weise wurde das He-
xen: Ethylen-Verhältnis im Reaktorteil A auf 0 und in den Reak-
torteilen B und C auf 0,1 gehalten. Durch Regulierung der Gasge-
schwindigkeit wurden die Verweilzeiten der festen Phase (Polyme-
5 res) auf 9 Minuten, 0,5 Minuten und 6 min für die drei Reaktor-
teile eingestellt. Bei einer mittleren Temperatur von 70°C, 90°C
und 85°C wurden 57 kgh⁻¹ bimodales PE mit einer mittleren Teil-
chengröße von 1580 µm produziert.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gasphasenpolymerisation von α -Olefinen bei Temperaturen zwischen 20 und 130°C und Drücken von 1 bis 100 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in einem röhrenförmigen Reaktor mit einem Länge:Durchmesser-Verhältnis von > 100 durchführt, wobei die wachsenden Polymerpartikeln den röhrenförmigen Reaktor in seiner Längsrichtung durchlaufen ohne daß ein wesentlicher Teil des Polymerpartikelstroms im Kreis geführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der röhrenförmige Reaktor ein Länge:Durchmesser-Verhältnis von >300 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der röhrenförmige Reaktor im Wesentlichen vertikal angeordnet ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die effektive Axialgeschwindigkeit des Polymerpulvers in Reaktorteilen mit aufwärtsgerichteter Strömungsrichtung weniger als 80 % der Geschwindigkeit des Reaktionsgases in diesen Reaktorteilen beträgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die effektive Axialgeschwindigkeit des Polymerpulvers in Reaktorteilen mit aufwärtsgerichteter Strömungsrichtung 5 bis 200 cm/s beträgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationstemperatur zwischen 70 und 120°C beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als α -Olefine Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder Gemische dieser Monomeren eingesetzt werden.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der röhrenförmige Reaktor mindestens eine Einrichtung zur Gas/Feststoff-Trennung aufweist.

Fig. 1

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Einrichtung zur Gas/Feststoff-Trennung im Bereich zwischen Eingang und Ausgang des Reaktors angeordnet ist und dabei der Feststoffanteil weiter in Strömungsrichtung durch den Reaktor geführt wird und das abgetrennte Reaktionsgas zurückgeführt und stromaufwärts wieder in den Reaktor eingespeist wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß entlang des Reaktors eingespeiste Gase am unteren Ende der Reaktorteile mit aufwärtsgerichteter Strömungsrichtung und unterhalb des Ortes, an welchem der Partikelstrom in diese Reaktorteile eintritt, zugeführt werden.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in verschiedenen Bereichen des röhrenförmigen Reaktors unterschiedliche Gaszusammensetzungen eingestellt werden.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß entlang des Reaktorrohres durch entsprechende Einspeisvorrichtungen frische Reaktionsgasbestandteile zugegeben werden.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß entlang des Reaktorrohres unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden.
14. Röhrenförmiger Reaktor zur Gasphasenpolymerisation von α -Olefinen mit einem Länge:Durchmesser Verhältnis von >100 , umfassend mindestens eine Einrichtung zur Reaktionsgaseinspeisung, mindestens eine Einrichtung zur Katalysatoreinspeisung, ein Polymeraustragssystem und mindestens eine Einrichtung zur Abtrennung des Reaktionsgases von den Polymerpartikeln und Rückführung des Reaktionsgases in den Eingangsbereich des Reaktors oder zur Einspeisung des Reaktionsgases stromaufwärts von der Abtrennposition.

40

45

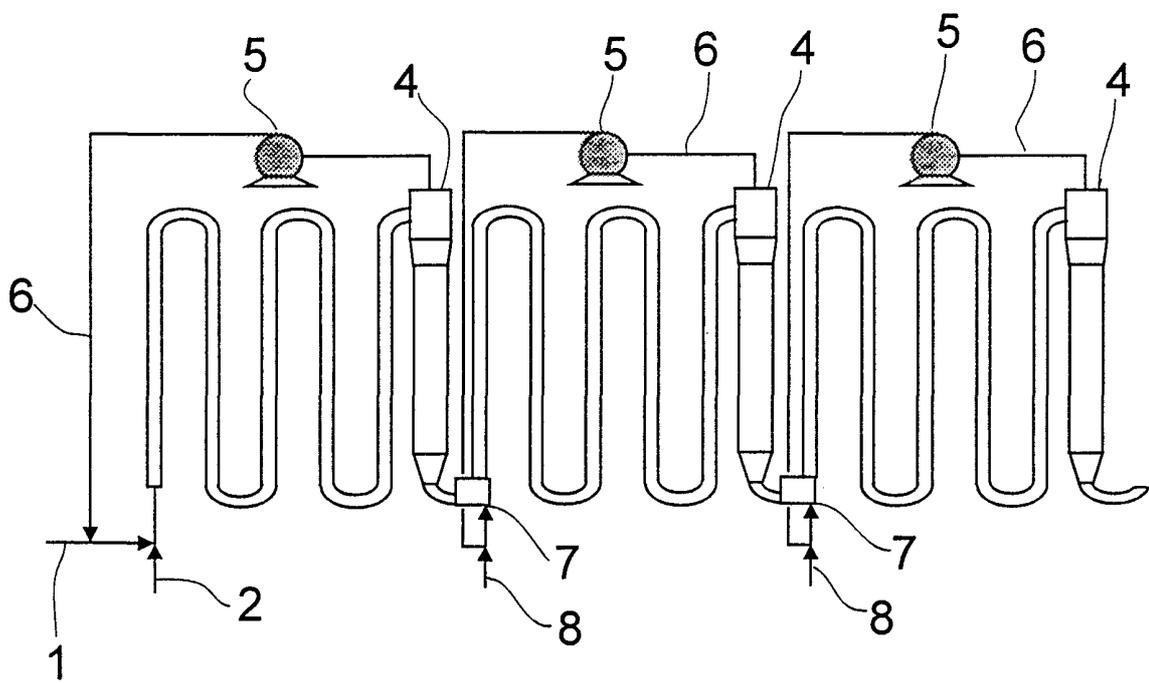


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/01253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F2/34 C08F2/00 C08F10/00 B01J19/24 B01J8/00

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 C08F B01J

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	WO 97 04015 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 6 February 1997 (1997-02-06) cited in the application page 12, line 21 -page 17, line 20 page 21, line 27 -page 25, line 17; claims; figures ---	1-14
A	EP 0 574 821 A (SPHERILENE SRL ;HIMONT INC (US)) 22 December 1993 (1993-12-22) page 7, line 19 - line 51; claims; figure 4 ---	1-14
A	US 5 378 434 A (STAFFIN KENNETH H ET AL) 3 January 1995 (1995-01-03) cited in the application page 2, line 35 -page 3, line 38; claims ---	1-14
	-/--	

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

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 25 May 2000	Date of mailing of the international search report 06/06/2000
---	---

Name and mailing address of the ISA 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	Authorized officer Kaumann, E
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01253

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 32 17 973 A (BASF AG) 17 November 1983 (1983-11-17) page 7, line 9 -page 8, line 3; claims -----	14
A	DE 196 34 450 A (BASF AG) 5 March 1998 (1998-03-05) column 4, line 55 -column 6, line 58 -----	14
A	US 4 740 551 A (FOSTER E GORDON) 26 April 1988 (1988-04-26) column 3, line 51 -column 4, line 34; claims -----	14
A	FR 550 233 A (E. BOULOGNE, G. MEILLASSOUX) 1 March 1923 (1923-03-01) figures -----	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01253

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9704015 A	06-02-1997	IT MI951562 A	20-01-1997
		AT 176914 T	15-03-1999
		AU 6734896 A	18-02-1997
		BG 101414 A	28-11-1997
		BR 9606569 A	21-10-1997
		CA 2200428 A	06-02-1997
		CN 1165525 A	19-11-1997
		CN 1229801 A	29-09-1999
		CZ 9701202 A	15-10-1997
		DE 69601569 D	01-04-1999
		DE 69601569 T	26-08-1999
		EP 0782587 A	09-07-1997
		ES 2130842 T	01-07-1999
		GR 3029770 T	30-06-1999
		HU 9702440 A	29-06-1998
		JP 10506432 T	23-06-1998
		NO 971282 A	20-05-1997
		NZ 315601 A	28-10-1998
		PL 319349 A	04-08-1997
		TR 9700212 T	21-08-1997
		US 5698642 A	16-12-1997
EP 0574821 A	22-12-1993	IT 1262948 B	22-07-1996
		IT 1262951 B	22-07-1996
		AT 163946 T	15-03-1998
		AU 4132093 A	23-12-1993
		BR 9302394 A	11-01-1994
		CA 2098762 A	19-12-1993
		CN 1083491 A	09-03-1994
		DE 69317331 D	16-04-1998
		DE 69317331 T	15-10-1998
		ES 2114969 T	16-06-1998
		FI 932803 A	19-12-1993
		JP 6100623 A	12-04-1994
		NO 932239 A	20-12-1993
		US 5728353 A	17-03-1998
US 5378434 A	03-01-1995	US 5169913 A	08-12-1992
DE 3217973 A	17-11-1983	AT 17587 T	15-02-1986
		DE 3361906 D	06-03-1986
		EP 0096221 A	21-12-1983
DE 19634450 A	05-03-1998	AU 4207597 A	19-03-1998
		CN 1228717 A	15-09-1999
		WO 9808602 A	05-03-1998
		EP 0944431 A	29-09-1999
US 4740551 A	26-04-1988	NONE	
FR 550233 A	01-03-1923	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01253

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F2/34 C08F2/00 C08F10/00 B01J19/24 B01J8/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F B01J		
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	WO 97 04015 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 6. Februar 1997 (1997-02-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 12, Zeile 21 -Seite 17, Zeile 20 Seite 21, Zeile 27 -Seite 25, Zeile 17; Ansprüche; Abbildungen	1-14
A	EP 0 574 821 A (SPHERILENE SRL ;HIMONT INC (US)) 22. Dezember 1993 (1993-12-22) Seite 7, Zeile 19 - Zeile 51; Ansprüche; Abbildung 4	1-14
A	US 5 378 434 A (STAFFIN KENNETH H ET AL) 3. Januar 1995 (1995-01-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 35 -Seite 3, Zeile 38; Ansprüche	1-14

	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. Mai 2000		06/06/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde 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		Bevollmächtigter Bediensteter Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01253

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 32 17 973 A (BASF AG) 17. November 1983 (1983-11-17) Seite 7, Zeile 9 -Seite 8, Zeile 3; Ansprüche -----	14
A	DE 196 34 450 A (BASF AG) 5. März 1998 (1998-03-05) Spalte 4, Zeile 55 -Spalte 6, Zeile 58 -----	14
A	US 4 740 551 A (FOSTER E GORDON) 26. April 1988 (1988-04-26) Spalte 3, Zeile 51 -Spalte 4, Zeile 34; Ansprüche -----	14
A	FR 550 233 A (E. BOULOGNE, G. MEILLASSOUX) 1. März 1923 (1923-03-01) Abbildungen -----	14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte: nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01253

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9704015 A	06-02-1997	IT MI951562 A	20-01-1997
		AT 176914 T	15-03-1999
		AU 6734896 A	18-02-1997
		BG 101414 A	28-11-1997
		BR 9606569 A	21-10-1997
		CA 2200428 A	06-02-1997
		CN 1165525 A	19-11-1997
		CN 1229801 A	29-09-1999
		CZ 9701202 A	15-10-1997
		DE 69601569 D	01-04-1999
		DE 69601569 T	26-08-1999
		EP 0782587 A	09-07-1997
		ES 2130842 T	01-07-1999
		GR 3029770 T	30-06-1999
		HU 9702440 A	29-06-1998
		JP 10506432 T	23-06-1998
		NO 971282 A	20-05-1997
		NZ 315601 A	28-10-1998
		PL 319349 A	04-08-1997
		TR 9700212 T	21-08-1997
US 5698642 A	16-12-1997		
EP 0574821 A	22-12-1993	IT 1262948 B	22-07-1996
		IT 1262951 B	22-07-1996
		AT 163946 T	15-03-1998
		AU 4132093 A	23-12-1993
		BR 9302394 A	11-01-1994
		CA 2098762 A	19-12-1993
		CN 1083491 A	09-03-1994
		DE 69317331 D	16-04-1998
		DE 69317331 T	15-10-1998
		ES 2114969 T	16-06-1998
		FI 932803 A	19-12-1993
		JP 6100623 A	12-04-1994
		NO 932239 A	20-12-1993
		US 5728353 A	17-03-1998
US 5378434 A	03-01-1995	US 5169913 A	08-12-1992
DE 3217973 A	17-11-1983	AT 17587 T	15-02-1986
		DE 3361906 D	06-03-1986
		EP 0096221 A	21-12-1983
DE 19634450 A	05-03-1998	AU 4207597 A	19-03-1998
		CN 1228717 A	15-09-1999
		WO 9808602 A	05-03-1998
		EP 0944431 A	29-09-1999
US 4740551 A	26-04-1988	KEINE	
FR 550233 A	01-03-1923	KEINE	