



(10) **DE 10 2009 023 651 B4** 2021.07.01

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 023 651.1**

(22) Anmeldetag: **26.05.2009**

(43) Offenlegungstag: **02.12.2010**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **01.07.2021**

(51) Int Cl.: **C08F 2/44 (2006.01)**

C08F 4/78 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

A61L 27/16 (2006.01)

C08K 5/1545 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Aesculap AG, 78532 Tuttlingen, DE; Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 69117 Heidelberg, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster & Partner mbB, 70174 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:

**Schuhen, Katrin, Dr., 68167 Mannheim, DE;
Enders, Markus, Prof. Dr., 69123 Heidelberg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	101 59 344	A1
DE	103 16 266	A1
US	6 894 093	B2
US	4 824 885	A
EP	1 161 489	B1
EP	1 624 905	B1
EP	0 710 677	A2

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines mit einem Stabilisator dotierten Polyethylens und Verwendung eines nach diesem Verfahren hergestellten Polyethylens**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines mit einem Stabilisator dotierten Polyethylens, wobei eine Polymerisation von Ethylen in Gegenwart eines Stabilisators und eines Katalysators durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator ein Antioxidans aus der Gruppe bestehend aus Vitamin E, Vitamin C und Kombinationen davon und als Katalysator ein Mischkatalysator, umfassend einen Präkatalysator und einen Cokatalysator, verwendet wird, wobei als Präkatalysator ein chromhaltiges Non-Metalocen und als Cokatalysator ein Alkylaluminoxan verwendet wird und das Ethylen zur Polymerisation in eine Lösung, enthaltend den Stabilisator, den Katalysator und ein Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, geleitet wird.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für Polyethylen, welches mit einem Stabilisator dotiert ist, sowie die Verwendung eines nach dem Verfahren hergestellten Polyethylens zur Herstellung eines medizintechnischen Gegenstandes.

[0002] Ultra-hochmolekulares Polyethylen (UHMWPE, ultra-high molecular weight polyethylene) kommt in besonders großem Umfang zur Herstellung von orthopädischen Implantaten zum Einsatz. So besitzen beispielsweise ca. 70 % aller weltweit eingesetzten Hüft- und Knieendoprothesen Gleitflächen aus UHMWPE. Obwohl sich diese nunmehr seit mehr als 30 Jahren im klinischen Alltag bewährt haben, ist ihre Lebensdauer doch zumeist auf 10 bis 15 Jahre begrenzt. Ursache für die begrenzte Lebensdauer sind oxidative Schädigungsmechanismen des UHMWPE, welche im Körper eines Patienten stattfinden. Dadurch kann der Abrieb des Polymermaterials dramatisch zunehmen. Außerdem kann es zu Entzündungen in der Umgebung des Implantats kommen. In vielen Fällen sind daher aufwendige Revisionsoperationen erforderlich.

[0003] In der EP 1 161 489 B1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines mit einem Stabilisator, wie beispielsweise α -Tocopherol, dotierten UHMWPE beschrieben. Das Verfahren beruht auf dem Diffusionsprinzip, wobei der Stabilisator mittels überkritischem Kohlenstoffdioxid in einen UHMWPE-Würfel eingepresst wird. Ein entsprechendes Diffusionsverfahren für vernetztes UHMWPE ist aus der EP 1 624 905 B1 bekannt. Nachteilig bei diesen Diffusionsverfahren ist jedoch, dass sie aufwendig und insbesondere kostenintensiv sind. Ein besonderes Problem ist dabei, dass in überschaubaren Zeiträumen praktisch keine vernünftigen Eindringtiefen des Stabilisators in UHMWPE realisiert werden können. Zwar kann die Löslichkeit des Stabilisators in UHMWPE grundsätzlich durch eine Temperatursteigerung erhöht werden. Doch besteht hierbei die Gefahr, dass das Polymer mit dem Stabilisator „überladen“ wird, mit der Folge dass überschüssiger Stabilisator nach Beendigung des Diffusionsprozesses wieder „ausgeschwitzt“ wird. Um eine gleichmäßige Verteilung des Stabilisators in UHMWPE zu erzielen, wird daher in der EP 1 624 905 B1 ein Temperungsschritt vorgeschlagen. Nachteilig ist jedoch, dass hierfür lange Temperzeiten erforderlich sind, die insgesamt zu einer erheblichen Verlängerung der Herstellungszeit für ein UHMWPE, welches mit einem Stabilisator dotiert ist, führen.

[0004] Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen unter der Verwendung von phosphorhaltigen Stabilisatoren sind aus der EP 0 710 677 A2 sowie US 4,824,885 bekannt.

[0005] Ein Polymermaterial mit einem Antioxidans und ohne endokrin wirkende Verbindungen ist aus der US 6,894,093 B2 bekannt.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein alternatives Herstellungsverfahren für ein mit einem Stabilisator versehenes bzw. dotiertes Polyethylen bereitzustellen, welches eine möglichst homogene Verteilung des Stabilisators im Polyethylen bewirkt, einfach in der Durchführung und kostengünstig ist und sich insbesondere durch verkürzte Herstellungszeiten auszeichnet.

[0007] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Herstellungsverfahren mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 1. Bevorzugte Ausführungsformen des Herstellungsverfahrens sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche 2 bis 12. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines nach dem Verfahren hergestellten Polyethylens zur Herstellung eines medizintechnischen Gegenstands gemäß den Ansprüchen 13 bis 15.

[0008] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung eines mit einem Stabilisator, nämlich Antioxidans (Antioxidationsmittel bzw. Oxidationshemmer), versehenen bzw. dotierten Polyethylens, wobei eine Polymerisation von Ethylen in Gegenwart eines Stabilisators, nämlich Antioxidans, und eines Katalysators durchgeführt wird.

[0009] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Dotierung bzw. Ausstattung mit dem Stabilisator nicht, wie aus dem Stand der Technik bekannt, an einem Polyethylen-Formkörper, beispielsweise einem entsprechenden Würfel, sondern während der Herstellung des Polyethylens, d.h. während der Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen. Dadurch lässt sich mit besonderem Vorteil eine gleichmäßige bzw. homogene Verteilung des Stabilisators im Polyethylen erzielen, ohne dass langwierige Nachbehandlungsschritte, insbesondere in Form von Temperungen, erforderlich sind. Dies führt zu einer erheblichen Verkürzung der Herstellzeit sowie zu einer Verringerung der thermischen Belastung des Polyethylenmaterials. Des Weiteren können Materialeigenschaften des herzustellenden Polyethylens in einfacher Weise reguliert werden, beispielsweise durch Wahl der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und/oder des Reaktionsdruckes.

[0010] Die Polymerisation wird als Lösungspolymerisation durchgeführt. Das Ethylen wird zur Polymerisation zunächst in eine Lösung geleitet, welche den Stabilisator, den Katalysator und ein geeignetes Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch enthält. Beispielsweise kann zur Herstellung der Lösung zuerst der Katalysator und anschließend der Stabilisator in dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst werden. Als Lösungsmittel können grundsätzlich aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe und/oder halogenierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffe können aus der Gruppe bestehend aus Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Kerosin, Cyclobutan, Methylcyclobutan, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Gemische davon ausgewählt werden. Geeignete aromatische Kohlenwasserstoffe können aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Cymol und Gemische davon ausgewählt werden. Geeignete halogenierte Kohlenwasserstoffe können beispielsweise aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Fluorkohlenwasserstoffen, aromatischen Fluorkohlenwasserstoffen, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol und Gemische davon ausgewählt werden. In der Regel werden getrocknete, d.h. im Wesentlichen wasserfreie, Lösungsmittel verwendet.

[0011] Bevorzugt wird als Stabilisator eine Verbindung verwendet, welche die Aktivität des Katalysators im Wesentlichen nicht beeinträchtigt. In einer alternativen Ausführungsform wird der Stabilisator in einer Molmenge eingesetzt, welche die Aktivität des Katalysators im Wesentlichen nicht beeinträchtigt. Vorzugsweise wird ein Molverhältnis des Stabilisators zu dem Katalysator von 10.000 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 1.000 : 1 bis 10 : 1, weiter bevorzugt 250 : 1 bis 20 : 1, höchst bevorzugt 100 : 1 bis 50 : 1, verwendet.

[0012] Als Stabilisator wird, wie bereits erwähnt, ein Antioxidans verwendet. Das Antioxidans wirkt in der Regel als Radikalfänger.

[0013] Das Antioxidans ist aus der Gruppe bestehend aus Vitamin E, Vitamin C (Ascorbinsäure) und Kombinationen davon ausgewählt.

[0014] Erfindungsgemäß wird Vitamin E als Stabilisator verwendet. Das Vitamin E kann dabei aus der Gruppe bestehend aus α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol, α -Tocotrienol, β -Tocotrienol, γ -Tocotrienol, δ -Tocotrienol, α -Tocomonoenol, β -Tocomonoenol, γ -Tocomonoenol, δ -Tocomonoenol, Salze davon und Kombinationen davon ausgewählt werden. Besonders bevorzugt wird das Vitamin E aus der Gruppe bestehend aus α -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol, Salze davon und Kombinationen davon ausgewählt. Höchst bevorzugt ist die Verwendung von α -Tocopherol als Stabilisator.

In einer weiteren geeigneten Ausführungsform erfolgt die Herstellung des Polyethylens mittels einer sogenannten Koordinationspolymerisation bzw. koordinativen Insertionspolymerisation. Hierunter versteht man eine Polymerisation von Olefinen an Lewis-aciden-Metall-Komplex-Verbindungen. Als Katalysator wird ein Mischkatalysator, umfassend einen Präkatalysator und einen Cokatalysator bzw. Aktivator, verwendet.

[0015] Als Präkatalysator wird ein Non-Metalocen bzw. Nicht-Metalocen verwendet. Non-Metallocene sind molekulare Katalysatoren, die andere Liganden als Metallocen-Katalysatoren enthalten. Bevorzugte Non-Metallocene sind Mono-Cyclopentadienyl-Komplexe, Derivate von Mono-Cyclopentadienyl-Komplexen sowie eine Vielzahl von Komplexen mit einem oder mehreren Heteroatom-Donorliganden. Beispiele für geeignete Donorliganden sind stickstoff- und/oder sauerstoffhaltige Chelatliganden. Bei den Non-Metallocen-Katalysatoren sind als Metallzentren die Elemente Scandium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium, Platin sowie die Lanthanoide möglich. Erfindungsgemäß werden chromhaltige Non-Metallocene, insbesondere von 2,3,4-Trimethyl-1-(8-Chinoly)trimethyl-silyl-cyclopentadienyl-Chrom(III)chlorid, verwendet.

[0016] Metallocen-Katalysatoren und Non-Metallocen-Katalysatoren werden in der Regel als Präkatalysatoren in Kombination mit einem geeigneten Cokatalysator bzw. Aktivator eingesetzt. Erfindungsgemäß handelt es sich daher bei dem erfindungsgemäßen Katalysator um einen Mischkatalysator, umfassend ein Non-Metallocen als Präkatalysator und einen geeigneten Cokatalysator bzw. einen Aktivator. Bei dem Cokatalysator bzw. Aktivator handelt es sich um ein Alkylaluminoxan, besonders bevorzugt um Methylaluminoxan (MAO). Erfindungsgemäß besonders geeignet sind Mischkatalysatoren, umfassend chrombasierte bzw. chromhaltige Non-Metallocen-Katalysatoren (Nicht-Metallocen-Katalysatoren), insbesondere 2,3,4-Trimethyl-1-(8-Chinoly)trimethyl-silyl-cyclopentadienyl-Chrom(III)chlorid, als Präkatalysator und Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator.

[0017] Der Katalysator wird in einer weiteren Ausführungsform in einer Konzentration zwischen 0,1 μ mol und 400 μ mol, insbesondere 1 μ mol und 200 μ mol, bevorzugt 10 μ mol und 100 μ mol, bezogen auf 1 Liter eines für die Polymerisation verwendeten Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches, eingesetzt. Vorzugsweise

wird zur Herstellung des Katalysators ein Molverhältnis eines Präkatalysators zu einem Methylaluminoxan-Cokatalysator (MAO-Cokatalysator) von 1:20 bis 1:20.000, bevorzugt 1:100 bis 1:5.000, weiter bevorzugt 1:200 bis 1:2.000, höchst bevorzugt 1:500 bis 1:1.000, bezogen auf die Aluminiumatome des Methylaluminoxan-Cokatalysators, verwendet.

[0018] Zweckmäßigerweise wird die Polymerisation des Ethylens in einem geeigneten Reaktionsbehältnis, insbesondere in einem Schlenk-Kolben oder Polymerisations-Reaktor, durchgeführt.

[0019] Die Polymerisation wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 120 °C, insbesondere 20 °C und 110 °C, vorzugsweise 25 °C und 100 °C, durchgeführt. Des Weiteren kann die Polymerisation bei Normaldruck oder Überdruck, insbesondere in einem Autoklaven, durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Polymerisation bei einem Überdruck zwischen 0,1 MPa und 10 MPa durchgeführt.

[0020] Mit besonderem Vorteil kann die Polymerisation während einer Reaktionszeit zwischen 10 min und 240 min, insbesondere 10 min und 180 min, vorzugsweise 10 min und 60 min, durchgeführt werden.

[0021] In der Regel wird der Katalysator nach Herstellung des Polyethylens zerstört, beispielsweise durch Zugabe eines Methanol-Salzsäure-Gemisches. Wird ein Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch eingesetzt, wird dieses gewöhnlich in einem nachfolgenden Trocknungsschritt entfernt, beispielsweise durch Anlegen eines Unterdrucks oder Vakuums, vorzugsweise Hochvakuums. Alternativ oder in Kombination dazu kann eine Trocknung in einem Trockenschrank durchgeführt werden.

[0022] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können grundsätzlich Polyethylenhomopolymere oder Polyethylen-copolymere hergestellt werden. Die Herstellung eines Polyethylenhomopolymers ist erfindungsgemäß bevorzugt. So kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Polyethylens, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) und hochmolekulares Polyethylen (HMWPE), verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung des Verfahrens zur Herstellung von ultra-hochmolekularem Polyethylen (UHMWPE). Das in diesem Abschnitt erwähnte hochmolekulare Polyethylen (HMWPE) besitzt vorzugsweise ein Molekulargewicht zwischen 10^5 und 10^6 g/mol. Das in diesem Abschnitt genannte ultra-hochmolekulare Polyethylen (UHMWPE) besitzt vorzugsweise ein Molekulargewicht zwischen 10^6 und 10^7 g/mol.

[0023] Gegebenenfalls kann es in einer weiteren Ausführungsform vorgesehen sein, dass das hergestellte, mit einem Stabilisator dotierte Polyethylen in einem nachfolgenden Schritt vernetzt wird. Durch eine Vernetzung des Polyethylens, insbesondere von ultra-hochmolekularem Polyethylen (UHMWPE), kann dessen Abriebverhalten deutlich verbessert werden. Die Vernetzung kann chemisch oder physikalisch vorgenommen werden. Eine chemische Vernetzung des Polyethylens kann beispielsweise durch eine Peroxid-Behandlung erfolgen. Eine physikalische Vernetzung des Polyethylens wird vorzugsweise durch eine Bestrahlung, insbesondere durch eine ionisierende Bestrahlung, vorgenommen. Beispielsweise kann das Polyethylen durch Behandlung mit γ -Strahlen, β -Strahlen, Röntgenstrahlen, Ultraviolettstrahlen, Neutronenstrahlen, Protonenstrahlen oder Elektronenstrahlen vernetzt werden.

[0024] In einer weiteren möglichen Ausführungsform wird das mit einem Stabilisator dotierte Polyethylen einer Temperung unterworfen. Die Temperung kann zum Einen dazu dienen, mögliche Spannungen im Polyethylen abzubauen. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf ultra-vernetztes hochmolekulares Polyethylen (UHMWPE). Zum anderen wird die Mobilität von gegebenenfalls im Polyethylen vorhandenen Radikalen mittels der Temperung erhöht, wodurch ihre Rekombinationswahrscheinlichkeit sowie ihre Absättigung durch den Stabilisator erhöht wird. Alternativ oder in Kombination dazu kann das Polyethylen auch mit Mikro- oder Ultraschallwellen behandelt werden, um eine erhöhte Radikalabsättigung zu erzielen.

[0025] Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines Polyethylens, welches nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist, zur Herstellung eines medizintechnischen Gegenstandes.

[0026] Der medizintechnische Gegenstand ist vorzugsweise als Implantat, Epithese oder Orthese ausgebildet. Bevorzugt ist der medizintechnische Gegenstand aus der Gruppe bestehend aus Katheter, Trokar, chirurgisches Nahtmaterial, Herniennetz, Prolaps-Netz bzw. Prolaps-Band, Harninkontinenzband und Prothese ausgewählt. Besonders bevorzugt ist der medizintechnische Gegenstand als Prothese, insbesondere Endoprothese ausgebildet. Gemäß einer weiterführenden Ausführungsform ist der medizintechnische Gegenstand eine Gelenkprothese, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Hüftgelenkprothese, Kniegelenkprothese, Knöchelgelenkprothese, Ellenbogengelenkprothese, Kiefergelenkprothese, Schultergelenkprothese, Fin-

gergelenkprothese und Wirbelsäulengelenkflächenprothese. In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist der medizintechnische Gegenstand als Komponente, insbesondere in Form einer Gleitfläche, einer Einlage oder eines Einsatzes, für eine Gelenkprothese ausgebildet. Bezüglich der in Frage kommenden Gelenkprothesen wird auf die vorstehend genannten Gelenkprothesen verwiesen. Insbesondere kann es sich bei dem medizintechnischen Gegenstand um eine prothetische Lagerkomponente handeln.

[0027] Weitere Einzelheiten und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen in Form von Beispielen in Kombination mit den Unteransprüchen. In diesen Ausführungsformen können einzelne Merkmale der Erfindung allein oder in Kombination mit anderen Merkmalen verwirklicht sein. Die beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen sind lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung zu verstehen.

Beispiele

Allgemeines:

[0028] Alle Versuche wurden unter Verwendung der Schlenk-Technik und vorgetrocknetem Argon als Schutzgas durchgeführt. Als Polymerisationsgas wurde kommerziell erhältliches Ethylen 3.0 ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Toluol wurde wasserfrei und in 99,9 %iger Reinheit von der Firma Sigma-Aldrich bezogen und mit einer Lösungsmittel-Trocknungsapparatur der Firma VAC bis zu einem Wassergehalt von < 5 ppm weiter getrocknet. Der Cokatalysator PMAO (Polymethylenaluminumoxan) wurde von der Firma AKZO als 7 %ige Lösung in Toluol bezogen. Alle weiteren kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden wie erhalten eingesetzt.

[0029] Als Präkatalysator wurde 2,3,4-Trimethyl-1-(8-chinoly)trimethylsilylcyclopentadienyl-Chrom(III)chlorid-Katalysator, im Folgenden als KAT 1 abgekürzt, verwendet. Als Vitamin E wurde α -Tocopherol eingesetzt (Reinheit > 96 %, CAS-Nr 10191-41-0, Sigma-Aldrich).

Polymerisationsexperiment 1

[0030] In einem 25 mL-Schlenk-Kolben wurden 3,60 mg ($8,38 \times 10^{-6}$ mol) des Präkatalysators KAT 1 in 10 mL Toluol gelöst. In einem zweiten 250 mL-Schlenk-Kolben wurden 100 mL Toluol vorgelegt und darin 0,31 g ($7,17 \times 10^{-4}$ mol, entspricht 85 eq. bezogen auf KAT 1) Vitamin E gelöst. Der Präkatalysator KAT 1 wurde mit 3,23 g ($8,38 \times 10^{-3}$ mol) PMAO (1000 eq Al, bezogen auf den Katalysator) in die aktivierte Spezies überführt und mit Hilfe einer Spritze in das Polymerisationsgefäß gegeben. Über den Schlenk-Anschluss wurde Ethylen eingeleitet und das Reaktionsgemisch auf höchster Stufe gerührt. Der Ansatz wurde in einem Wasserbad gekühlt. Zur Beendigung der Polymerisation wurde mit Methanol/HCl terminiert. Die Reaktion wurde aufgrund eines starken Viskositätsanstiegs im Kolben, bedingt durch ausgefalltes Polymer, bereits nach 13 Min. terminiert. Das erhaltene Produkt wurde für 2 Stunden in Aceton gewaschen und über Nacht bei 80 °C getrocknet.

Polymerisationsexperiment 2

[0031] In einem 25 mL-Schlenk-Kolben wurden 4,20 mg ($9,78 \times 10^{-6}$ mol) des Präkatalysators KAT 1 in 10 mL Toluol gelöst. In einem zweiten 250 mL-Schlenk-Kolben wurden 100 mL Toluol vorgelegt und darin 0,86 g ($1,99 \times 10^{-3}$ mol, entspricht 205 eq. bezogen auf KAT 1) Vitamin E gelöst. Der Präkatalysator KAT 1 wurde mit 3,77 g ($9,78 \times 10^{-3}$ mol) PMAO (1000 eq Al, bezogen auf den Katalysator) in die aktivierte Spezies überführt und mit Hilfe einer Spritze in das Polymerisationsgefäß gegeben. Über den Schlenk-Anschluss wurde Ethylen eingeleitet und das Reaktionsgemisch auf höchster Stufe gerührt. Insgesamt wurde der Ansatz während 3 Stunden gerührt, wobei der Ansatz mit einem Wasserbad gekühlt wurde. Zur Beendigung der Polymerisation wurde mit Methanol/HCl terminiert. Das erhaltene Polymer wurde für 2 Stunden in Aceton gewaschen und über Nacht bei 80 °C getrocknet.

Polymerisationsexperiment 3 (nicht erfindungsgemäß)

[0032] In einem 25 mL-Schlenk-Kolben wurden 7,70 mg ($2,63 \times 10^{-5}$ mol) des Präkatalysators Zirkonocendichlorid in 10 mL Toluol gelöst. In einem zweiten 250 mL-Schlenk-Kolben wurden 100 mL Toluol vorgelegt und darin 0,91 g ($2,11 \times 10^{-3}$ mol, entspricht 80 eq. bezogen auf Zirkonocendichlorid) Vitamin E gelöst. Der Präkatalysator Zirkonocendichlorid wurde mit 10,15 g ($2,63 \times 10^{-2}$ mol) PMAO (1000 eq Al, bezogen auf den Katalysator) in die aktivierte Spezies überführt und mit Hilfe einer Spritze in das Polymerisationsgefäß gegeben. Über den Schlenk-Anschluss wurde Ethylen eingeleitet und das Reaktionsgemisch auf höchster Stufe gerührt. Insgesamt wurde die Reaktion für 20 Minuten betrieben, wobei der Ansatz mit einem Wasserbad ge-

kühlt wurde. Zur Beendigung der Polymerisation wurde mit Methanol/HCl terminiert. Das erhaltene Polymer wurde für 2 Stunden in Aceton gewaschen und über Nacht bei 80 °C getrocknet.

[0033] Die nach Durchführung der vorstehend beschriebenen Polymerisationsexperimente erhaltenen Polymere waren gefärbt, was den Einbau von Vitamin E in die Polymere bzw. die Dotierung der Polymere mit Vitamin E bestätigte.

[0034] Die erhaltenen Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle 1 zusammengefasst, wobei die Versuche K1 und K2 Kontrollexperimente ohne Stabilisator bedeuten.

Tabelle 1: Daten der Polymerisationsexperimente

Ver-such	verwende-ter Kataly-sator	Additiv	Mw [10 ⁶]	Aktivität [g/mmol h]	Aus-beute [g]	Polym.-Zeit [min]	PDI [Mw/Mn]	interne Bezeich-nung
1	KAT 1	Vitamin E (85 eq)	1,58	1651	3,00	13	6,70	130
2	KAT 1	Vitamin E (205eq)	3,93	ca. 130	4,15	ca. 180	2,76	131
3	ZrCp ₂ Cl ₂	Vitamin E (80 eq)	0,50	350	3,01	20	3,38	138
K1	KAT 1	-	0,247	2550	-	-	2,7	-
K2	ZrCp ₂ Cl ₂	-	0,61	2330	-	-	-	-

Zusammenfassung

[0035] Insgesamt zeigen die vorstehend beschriebenen Experimente, dass zum einen die Synthese von Polyethylen in Gegenwart eines Antioxidans möglich ist. Beim verwendeten Katalysator auf Chrom-Basis wird die katalytische Aktivität durch die Anwesenheit des Antioxidans nur leicht verringert, so dass eine technische Realisierung leicht möglich ist. Beim Katalysator ZrCp₂Cl₂ tritt ein deutlicherer Aktivitätsverlust auf. Doch ist die verbleibende Aktivität immer noch ausreichend, um damit zufriedenstellende Katalysen betreiben zu können. Die Experimente zeigen weiterhin, dass die Herstellung von mit einem Antioxidans dotierten Polyethylen unter an sich schonenden Reaktionsbedingungen möglich ist. Ein besonderer Vorteil betrifft die im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erheblich verkürzte Reaktionszeit. Das Molekulgewicht der hergestellten Polymere betrug ca. $1,6 \times 10^6$ mol/g.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mit einem Stabilisator dotierten Polyethylens, wobei eine Polymerisation von Ethylen in Gegenwart eines Stabilisators und eines Katalysators durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Stabilisator ein Antioxidans aus der Gruppe bestehend aus Vitamin E, Vitamin C und Kombinationen davon und als Katalysator ein Mischkatalysator, umfassend einen Präkatalysator und einen Cokatalysator, verwendet wird, wobei als Präkatalysator ein chromhaltiges Non-Metallocen und als Cokatalysator ein Alkylaluminoxan verwendet wird und das Ethylen zur Polymerisation in eine Lösung, enthaltend den Stabilisator, den Katalysator und ein Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, geleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Herstellung der Lösung zuerst der Katalysator und anschließend der Stabilisator in dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Stabilisator die Aktivität des Katalysators im Wesentlichen nicht beeinträchtigt bzw. der Stabilisator in einer Molmenge verwendet wird, die die Aktivität des Katalysators im Wesentlichen nicht beeinträchtigt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Molverhältnis des Stabilisators zu dem Katalysator von 10.000 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 1000 : 1 bis 10 : 1, weiter bevorzugt 250 : 1 bis 20 : 1, höchst bevorzugt 100 : 1 bis 50 : 1, verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Vitamin E aus der Gruppe bestehend aus α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol, Salze davon und Kombinationen davon ausgewählt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Präkatalysator 2,3,4-Trimethyl-1-(8-Chinoly)trimethyl-silyl-cyclopentadienyl-Chrom(III)chlorid und als Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator in einer Konzentration zwischen 0,1 μmol und 400 μmol , insbesondere 1 μmol und 200 μmol , bevorzugt 10 μmol und 100 μmol , bezogen auf 1 Liter eines für die Polymerisation verwendeten Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches, eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Herstellung des Katalysators ein Molverhältnis eines Präkatalysators zu einem Methylaluminoxan-Cokatalysator von 1 : 20 bis 1 : 20.000, bevorzugt 1 : 100 bis 1 : 5.000, weiter bevorzugt 1 : 200 bis 1 : 2.000, höchst bevorzugt 1 : 500 bis 1 : 1.000, verwendet wird, bezogen auf die Aluminiumatome des Methylaluminoxan-Cokatalysators.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymerisation in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 120 °C, insbesondere 20 °C und 110 °C, vorzugsweise 25 °C und 100 °C, durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymerisation bei Normaldruck oder Überdruck durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymerisation bei einem Überdruck zwischen 0,1 MPa und 10 MPa durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymerisation während einer Reaktionszeit zwischen 10 min und 240 min, insbesondere 10 min und 180 min, vorzugsweise 10 min und 60 min, durchgeführt wird.

13. Verwendung eines Polyethylens, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Herstellung eines medizintechnischen Gegenstandes.

14. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der medizinische Gegenstand als Prothese, insbesondere Endoprothese, ausgebildet ist.

15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass der medizinische Gegenstand als Gelenkprothese, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hüftgelenkprothese, Kniegelenkprothese, Knöchelgelenkprothese, Ellenbogengelenkprothese, Kiefergelenkprothese, Schultergelenkprothese, Fingergelenkprothese und Wirbelsäulengelenkflächenprothese, ausgebildet ist.

Es folgen keine Zeichnungen