

Patentlösung aus dem Einmachglas

Von der Einkaufsstüte über die Shampooflasche bis hin zur Friedhofsgießkanne – ohne die Erfindung des Chemikers und Max-Planck-Forschers **Karl Ziegler** sähen viele kleine und große Dinge des Alltags vielleicht ganz anders aus. Denn erst die am **Max-Planck-Institut für Kohlenforschung** entwickelten Katalysatoren ebneten Kunststoffen den Weg in den Alltag.

TEXT **BIRGIT FENZEL**

Plastik schneiden Chemiker heute nach Maß: Sie haben Polymere zu versierten Werkstoffen für vielfältige Anwendungen entwickelt, die längst mehr können als nur einer Tüte Halt geben. Polymere entstehen, indem Moleküle von gewöhnlicher Größe zu langen Ketten verknüpft werden. Schon vor Zieglers Katalysatortechnik hatte es durchaus Verfahren gegeben, die das ermöglichten, doch eigneten sich diese weniger für die Massenproduktion. Denn um die Polymerisationsreaktion in Schwung zu bringen, verwendeten die Kunststoffforscher bevorzugt besonders reaktionsfreudige Moleküle als Katalysatoren, die leicht freie Radikale bilden.

Nun eignen sich die so ins Spiel gebrachten freien Radikale nur bedingt für die Aufgabe als molekulare Heiratsvermittler: Zwar können sie die ausgesprochen trägen Ausgangsstoffe gehörig in Bewegung und damit vergleichsweise zügig auf die Reihe bringen, doch haben sie zugleich den Nachteil, schwer kontrollierbar zu sein und für überraschende Wendungen bei der Verknüpfung der Molekülketten zu sorgen. Knoten und Schleifen kommen zwar nicht dabei heraus, doch fand schon so mancher Chemiker nach solchen Experimenten mit freien Radikalen seltsame Polymerketten mit unerwünschten Verzweigungen und anderen Anomalien in seinem Labor-Kochtopf. Dagegen sollten sich Zieglers Katalysatoren als zuverlässige und ökonomische Alternative für die Herstellung der Kettenmoleküle erweisen.

Zusammen mit seinen Mitarbeitern am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr fand Karl Ziegler 1953 heraus, wie sich auf vergleichsweise

einfache und vor allen Dingen preisgünstige Weise das gasförmige Olefin Ethylen in Polyethylen verwandeln lässt. Bei ihren Experimenten im Labor hatten sie entdeckt, dass die Mischung von Aluminiumalkylen und Titan-tetrachlorid die Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen schon bei Raumtemperatur in Gang bringt – die Grundlage für den ersten Ziegler-Katalysator war gefunden.

WANDERUNG MIT ABGRÜNDE UND HINDERNISSEN

Fast genau zehn Jahre nach dieser Entdeckung erhielt der Mülheimer Institutsdirektor den Nobelpreis für Chemie. Allerdings musste er sich die Auszeichnung mit dem italienischen Chemiker Giulio Natta teilen, der, basierend auf den Arbeiten aus dem Mülheimer Institut, ein ähnliches Verfahren für Polypropylen entwickelt hatte. Begeistert war Ziegler über seinen Mitpreisträger gewiss nicht – und das lag sicher nicht daran, dass er grundsätzlich nicht teilen konnte.

Die dicke Luft zwischen den beiden Chemikern kümmerte das Nobel-Komitee in Stockholm offenbar nicht weiter. Am 10. Dezember 1963 erhielten Ziegler und Natta den Nobelpreis für Chemie aus den Händen Königs Gustav VI. Adolf von Schweden. In seiner Laudatio bei der Verleihung des Nobelpreises verwies Arne Fredga, Mitglied des Nobel-Komitees der Königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften, auf den besonderen Zusammenhang zwischen Zieglers Erfindung und den Interessen des Preisstifters: „In seinen letzten Lebensjahren hat Alfred Nobel viel über die

Herstellung von künstlichem Kautschuk nachgedacht. Aber erst mithilfe der Ziegler-Katalysatoren ist es möglich, ein Material zu synthetisieren, das mit Naturkautschuk identisch ist“, sagte der Laudator. Durch Zieglers und Nattas Verfahren zur Polymerisation von Polyethylen und Polypropylen standen der Industrie neue Möglichkeiten zur Verfügung, leicht verformbare Kunststoffe in großer Masse zu produzieren.

Ziegler selbst verglich in seinen Vorträgen seinen Forschungsweg immer gern mit einer „Wanderung durch ein neues Land, bei der sich immer wieder interessante Ausblicke boten, bei der man auch häufig ein Stück des zu gehenden Weges übersehen konnte, bei der man aber doch nie wusste, wohin die Reise eigentlich ging. Ich habe jahrzehntelang nicht im Entferntesten daran gedacht, dass auch technische Erfolge an meinem Weg liegen würden.“

Höchstwahrscheinlich dachte er damals auch nicht im Traum daran, welche Abgründe und Hindernisse er im Zuge dieser Wanderungen noch kennenlernen würde – nicht nur wissenschaftliche: Denn die Geschichte einer der wertvollsten Chemieerfindungen aller Zeiten erscheint in manchen Abschnitten als spannendes Tauziehen um Patente.

Über vier Jahrzehnte hinweg stritt sich der Direktor des kleinen Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung nicht nur mit Giulio Natta, sondern mit den Riesen der Petrochemie um die Rechte an den neuen Katalysatoren. Ein Kampf David gegen Goliath, bei dem von 1956 bis 1999 149 Einsprüche einschließlich Patentverletzungen und juristische Angriffe auf die Schutzrechte



König Gustav VI. Adolf von Schweden (links) gratuliert Karl Ziegler anlässlich der Verleihung des Chemie-Nobelpreises im Jahr 1963.

abgewehrt werden mussten. Viele Vertragspartner sowie eine große Zahl anderer setzten dabei alles daran, Zieglers Eigentumsrechte zu beschneiden: durch Versuche, die Erteilung der Patente zu verhindern, ihre Reichweite zu begrenzen oder gleich ihre ganze Rechtsbeständigkeit anzugreifen. Schließlich ging es um viel Geld.

Dabei hatte alles ganz harmlos in dem Mülheimer Labor angefangen. Ziegler wollte Alkylolithiumverbindungen destillieren, die aus Kohlenwasserstoffen und dem Metall Lithium bestehen. Mit diesem Experiment hatte er sich schon vor seiner Mülheimer Zeit beschäftigt. Bei dem Versuch,

lithium addiert, das anschließend zu Lithiumhydrid und 1-Buten mit vier Kohlenstoffatomen gespalten wurde.

Neugierig geworden experimentierten Ziegler und seine Mitarbeiter weiter und stellten fest, dass beim gemeinsamen Erhitzen von Lithiumalkylen und überschüssigem Ethylen unter Druck eine stufenweise Synthese zwischen Lithiumalkylen und Ethylen möglich ist und höhere Lithiumalkyle entstehen, die dann in der Hitze in Lithiumhydrid und α -Olefine zerfallen.

Wenn nun wieder Lithiumhydrid ähnlich wie Lithiumalkyle an Ethylen addiert werden könnte, so Zieglers Schlussfolge-

Bald beobachteten sie, dass sich Aluminiumhydrid ebenfalls an Ethylen addiert und das zunächst gebildete Aluminiumtriethyl seinerseits die stufenweise Addition an Ethylen noch viel effizienter eingehen kann.

ZUFALLEFFEKT MIT REVOLUTIONÄREN FOLGEN

Was man sich von den Verbindungen des seltenen und daher teuren Lithiums erhofft hatte, ließ sich plötzlich mit dem weitverbreiteten und preiswerten Aluminium perfekt realisieren und bis zu technischen Anwendungen weiterentwickeln. Im Extremfall konnten bis 100 Ethylenmoleküle miteinander verknüpft werden, doch echtes Polyethylen, wie es heute einer Plastiktüte Halt gibt, mit Ketten aus 1000 und mehr Ethylenmolekülen ließ sich noch nicht herstellen.

Am 26. Oktober 1953 unternahm Zieglers Diplomand Heinz Breil dann jenen Versuch, der die Kunststoffchemie revolutionieren sollte. Es ging um die Aufbaureaktion von Aluminiumtriethyl mit Ethylen unter Zusatz einer Zirkoniumverbindung. Die Reaktion bei den üblichen Bedingungen von 100 Grad Celsius und 100 Bar verlief allerdings anders als geplant, und das stählerne Druckgefäß enthielt plötzlich eine feste weiße Masse von Polyethylen.

In folgenden Versuchen zeigte sich, dass Ähnliches mit Kombinationen von Aluminiumalkylen und Dialkylaluminiumchloriden mit Verbindungen aller Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe sowie des Thoriums und Urans möglich ist, und unter bestimmten Bedingungen Polymeri-

FAZ vom 11.11.1963



Raumordnung der Makromoleküle Zur Verleihung des Chemie-Nobelpreises 1963 an zwei Kunststoff-Forscher

Professor Karl Ziegler, Direktor des Instituts für Kohlenforschung, und Professor Giulio Natta, Direktor des Instituts für Industriechemie an der Technischen Hochschule Mailand, sind die diesjährigen Träger des Chemie-Nobelpreises. Beide sind für ihre grundlegenden Forschungen zur Chemie der Makromoleküle der Kunststoffe ausgezeichnet worden. (...) In der akademischen Öffentlichkeit sind die Verdienste Zieglers und Nattas schon seit längerem anerkannt. Beide sind Mitglieder gelehrter Akademien und Ehrendoktoren mehrerer hohen Schulen.

Ethyllithium zu destillieren, trat jedoch etwas Unerwartetes auf: Neben Zersetzungsprodukten von Ethyllithium fanden die Chemiker plötzlich auch ein wenig 1-Buten im Topf.

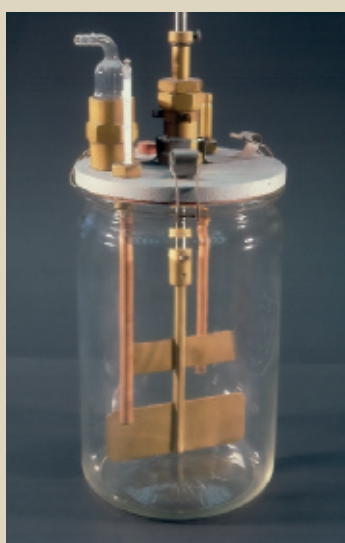
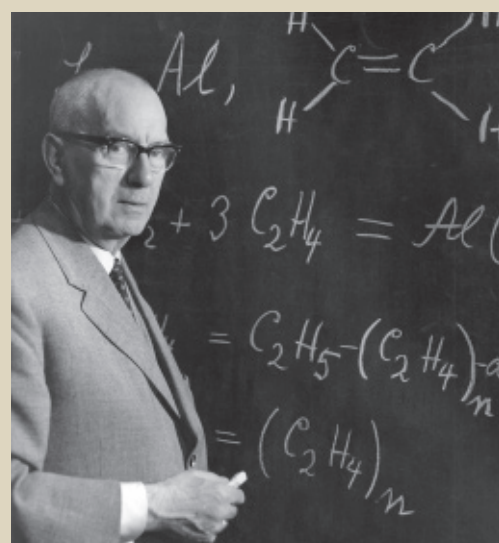
Es hatte bei der Destillation also nicht nur eine Spaltung des Ethyllithiums in Lithiumhydrid und Ethylen stattgefunden, sondern offenbar auch ein Aufbau. Dabei hatte sich Ethyllithium an Ethylen – Ethylen enthält zwei Kohlenstoffatome – zu Butyl-

lithiumhydrid als Katalysator höhere α -Olefine, also längere Kohlenwasserstoffe, herstellen können. Als alle Versuche mit dem unlöslichen Lithiumhydrid gescheitert waren und das Forschungsvorhaben in einer Sackgasse zu enden drohte, fand man schließlich mit dem erst kurz zuvor bekannt gewordenen löslichen Lithiumaluminiumhydrid die erhoffte katalytische Reaktion von Ethylen zu α -Olefinen.

sationskatalysatoren auch mit weiteren Übergangsmetallen hergestellt werden können. Die wirksamsten Katalysatoren erhielten die Mülheimer Forscher mit Titanverbindungen. Die Entdeckung, dass Übergangsmetalle die Aufbaureaktion beeinflussen, verdankten die Forscher ihrer Reinlichkeit im Labor: Ein Mitarbeiter hat-

den wurden etwa 400 Liter Ethylen-Gas polymerisiert, wobei das Reaktionsgemisch immer dicker wurde und schließlich nicht mehr zu rühren war. Die breiige Masse war je nach dem eingesetzten Katalysator zunächst noch grau bis braun, färbte sich aber an der Luft sofort schneeweiß. Nach dem Auswaschen der Katalysatorreste mit Alko-

Raumtemperatur und Normaldruck sowie der Erweiterung der Katalysatorkomponenten auf Uranverbindungen, Dialkylaluminiumchloriden und Alkylverbindungen des Magnesiums und Zinks folgten kurz darauf. Am 3. August 1954 erweiterte Karl Ziegler schließlich den Anspruch bezüglich der polymerisierbaren Olefine von Ethylen auf α -Olefine wie Propylen und 1-Buten.



links: Karl Ziegler vor seinen Erfolgsformeln.

rechts: Hausrat als Gerätefundus: Das 5-Liter-Weckglas haben die Mülheimer Chemiker für ihre Experimente mit Rührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr ausgestattet.

te das Reaktionsgefäß mit Salpetersäure gereinigt. Offenbar hatte die Säure Nickel aus dem Stahlgefäß gelöst, sodass die Reaktion einen unplanmäßigen Verlauf nahm.

Mit Versuchen in einem außergewöhnlichen Laborgerät gelang Zieglers Assistent Heinz Martin dann der nächste wichtige Schritt. Er polymerisierte in einem Fünfteliter-Einmachglas aus den Beständen von Karl Zieglers Frau Maria mittels Diethylaluminiumchlorid und Titanetetrachlorid Ethylen bei Normaldruck und Raumtemperatur. Dazu leitete er das Ethylen-Gas zu einer gerührten Suspension des Katalysators in zwei Liter eines geeigneten Lösungsmittels. Sofort stieg die Temperatur an, und schon nach wenigen Minuten bildeten sich Flocken von Polyethylen.

Mit kalten Luftströmen hielt er das Weckglas auf einer Temperatur von etwa 70 Grad Celsius. Innerhalb von etwa 1,5 Stunden

erhielt der Chemiker etwa 400 Gramm getrocknetes Polyethylen in Pulverform.

Am 17. November 1953, nur drei Wochen nach Heinz Breils entscheidendem Versuch, reichte Karl Ziegler eine Anmeldung beim Deutschen Patentamt ein, mit der er das Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyethylen beanspruchte. Gekennzeichnet war diese Methode dadurch, Ethylen bei Drücken von mehr als zehn Bar und Temperaturen von über 50 Grad Celsius mit metallorganischen Mischkatalysatoren aus Aluminiumtrialkylen und Verbindungen der Übergangsmetalle Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram zusammenzubringen.

Als Miterfinder nannte er seine Mitarbeiter Heinz Martin, Heinz Breil und Erhard Holzkamp. Vier weitere Anmeldungen zu weiteren Entwicklungen der Erfindung wie der Anwendung der Katalysatoren auch bei

UNTERSCHIEDLICHE INTERPRETATIONEN

Kurz danach erfuhr der Mülheimer Direktor von zwei italienischen Patentanmeldungen zum Polypropylen, die das Chemieunternehmen Montecatini bereits am 8. Juni und am 27. Juli 1954 eingereicht hatte. Diese Patente nannten Giulio Natta beziehungsweise Giulio Natta, Piero Pino und Giorgio Mazzanti als Erfinder. Man kann sich seine Überraschung über diese Entdeckung durchaus vorstellen, denn er selbst hatte mit dem italienischen Chemiekonzern im Vorfeld Verträge abgeschlossen, die Erfindungen aus seiner Mülheimer Katalysatorküche betrafen.

Im Januar 1953 hatten die beiden Partner noch ein Abkommen zur technischen Verwertung von aluminiumorganischen Reaktionen unterschrieben, das auch Folgeentwicklungen einbezog und eine Exklusivlizenz für Italien auf bestimmte Schutzrechte enthielt. Auch hatte Ziegler noch Anfang 1954 seine deutschen Patentanmeldungen mit den Informationen zu den neuen Katalysatoren an Montecatini weitergegeben.

In seinem Begleitbrief schrieb Ziegler: „Ich darf Verständnis zwischen uns darüber voraussetzen, dass der weitere Ausbau dieser Gruppe neuer Katalysatoren uns zunächst vollständig überlassen bleiben soll.“ Das sah man jenseits der Alpen offenbar anders, und auch die Frage, ob die neu gefundenen metallorganischen Mischkatalysatoren unter die Vereinbarungen des Vertrages fielen oder nicht, interpretierte man in Zieglers Institut und bei Montecatini offenbar unterschiedlich.

Als Berater von Montecatini kannte Giulio Natta den Lizenzvertrag in allen Details, was ihm den schnellen Einstieg in das neue Gebiet möglich machte. Schon im Fe-



DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 973 626

KLASSE 39c GRUPPE 2501

INTERNAT. KLASSE C 08f

7.3799 IV b / 39c

Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler, Mülheim/Ruhr,
Dr. Heinz Breil, Oberhausen (Rhld.), Dr. Erhard Holzkamp, Düsseldorf,
und Dr. Heinz Martin, Mülheim/Ruhr
sind als Erfinder genannt worden

Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler, Mülheim/Ruhr

Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 18. November 1953 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 4. Oktober 1956
Patenterteilung bekanntgemacht am 24. März 1960

In der deutschen Patentschrift 878 560 werden Versuche beschrieben, bei denen hochmolekulare Polyäthylene aus Äthylen und Aluminiumtrialkyl allein erhalten werden. Hierbei ist es in gewissen Grenzen möglich, den Polymerisationsgrad durch die Wahl des Mengenverhältnisses Aluminiumtrialkyl zu Äthylen zu beeinflussen. Es hat sich ergeben, daß nach dem Verfahren dieses Patentes Polyäthylen mit einem Molekulargewicht höher als einige Tausend nur sehr schwer zu erhalten ist, was unter anderem auch daran liegt, daß man für die Erzeugung sehr hochmolekularer Produkte extrem wenig Aluminiumtrialkyl nehmen müßte, beispielsweise

für ein Molekulargewicht von rund 28 000 nur 1¹⁰⁰/₁₀₀₀ Aluminiumtrialkyl von der verwandten Äthylenmenge. Damit werden diese Versuche aber außerordentlich empfindlich gegen Spuren von Verunreinigungen im Äthylen, wie Sauerstoff oder Wasserdampf, die die Aluminiumtrialkyle zersetzen. Außerdem laufen die Versuche sehr langsam, weil die Menge des Katalysators in der gesamten Reaktionsmischung zu klein ist.

In der belgischen Patentschrift 527 736 ist die Beobachtung beschrieben worden, daß man den Verlauf der in der deutschen Patentschrift 878 560 beschriebenen Reaktion zwischen Aluminiumalkylen

809 7814

bruar 1954 hatte er damit begonnen, die von Ziegler in den Patentanmeldungen beschriebenen Experimente zur Polymerisation des Ethylens bei Normaldruck nachzuarbeiten und schließlich die Polymerisation unter anderem auch auf andere Olefine als Ethylen auszuweiten. So stellte Natta mit Zieglers Katalysatoren aus Aluminiumtriethyl oder Diethylaluminiumchlorid und Titan-tetrachlorid Polymere aus Propylen, 1-Buten und Styrol her.

In dem italienischen Patent vom 8. Juni 1954 stellten Montecatini und Giulio Natta Anspruch auf die Herstellung von Polypropylen mit Katalysatoren aus Aluminiumtriethyl und Titanchlorid sowie auf die festen, kristallinen Polypropylen-Produkte mit regelmäßiger Struktur. Mit dem zweiten Patent vom 27. Juli 1954 erweiterten sie die Ansprüche auf die Herstellung gleichartiger Polymere aus Olefinen mit vier und mehr Kohlenstoffatomen und ihre kristallinen Polymerprodukte.

Die ohne Zieglers Einverständnis oder Wissen erfolgten italienischen Patentanmeldungen führten zu einem komplizierten Patentstreit über drei Jahrzehnte zwischen dem Mülheimer Institut und Montecatini. Dabei tobte die Hauptauseinandersetzung zwischen 1960 und 1983 vor dem Patentamt und Gerichten der USA.

Am Ende erteilte das amerikanische Patentamt der US-Anmeldung von Karl Ziegler die Anerkennung der Priorität vom 3. August 1954. Montecatini versuchte daraufhin über viele Jahre vor Gericht die Prioritätsfrage für sich zu entscheiden sowie die Erteilung eines Patentbeschlusses zur Polymerisation von Propylen und α -Olefinen an Karl Ziegler zu verhindern, beides aber erfolglos.

GETEILTES PATENT BRINGT 32 JAHRE SCHUTZ

1983 kam es schließlich zu einem Vergleich, in dem Montecatini alle Vorwürfe und Prioritätsansprüche zurücknahm und Schadenersatz nach Mülheim leistete. Auch in den langjährigen Gerichtsprozessen, die Karl Ziegler ab 1966 wegen Patentverletzung gegen einige US-Firmen führte, hat der Prioritätsstreit mit Montecatini und Giulio Natta immer wieder mitgespielt. 1984 urteilte das höchste Beschwerdege-

richt in Washington D. C.: „Es waren Ziegler und seine genannten Miterfinder, die diese Katalysatoren erfunden haben und Natta darüber berichteten. Es ist hier unerheblich, wer der Erste war, der diese Katalysatoren dazu benutzte, um Propylen zu polymerisieren.“

Eine weitere Entscheidung des amerikanischen Patentamtes in Washington erwies sich für das Mülheimer Institut als unerwartet segensreich: die Teilung der Anmeldung, die bei der Prüfung einer der ersten Patentanmeldungen für die USA verlangt wurde. Der Prüfer vertrat die Auffassung, dass ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen und α -Olefinen und die Herstellung von Katalysatoren unabhängig zu verwerten seien. Das erste Patent auf die Ziegler-Katalysatoren wurde dann 1963 erteilt, das zweite für den Schutz des Verfah-

rens aber erst 1978. Da das Patentrecht der USA bis vor Kurzem einen Patentschutz von 17 Jahren ab Erteilung vorsah, genoss damit das Mülheimer Institut in den USA von 1963 bis 1995 insgesamt 32 Jahre Schutzrechte für die Polymerisation von Propylen.

Dagegen hatten auch alle Klagen der amerikanischen Industrie bis zum höchsten Beschwerdegericht in Washington wegen Doppelpatentierung keinen Erfolg. Schließlich hatte der Prüfer Ende der 1950er-Jahre die Teilung des Patents ja offiziell verlangt, was nie korrigiert wurde. Allerdings gilt inzwischen ein geändertes US-Patentgesetz, sodass jetzt wie weltweit üblich ein Patentschutz von 20 Jahren ab Patentanmeldung und nicht mehr ab Patenterteilung gewährt wird. Damit bleibt Zieglers Rechtsstreit um die Dauer seines Patents wohl der erste und letzte Fall dieser Art. ◀