



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 33 399 T2 2004.12.09**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 857 735 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 33 399.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 201 013.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **01.06.1993**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.08.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.12.2004**

(51) Int Cl.7: **C08F 4/646**
C08F 10/00

(30) Unionspriorität:
9200526 05.06.1992 BE

(73) Patentinhaber:
**Solvay Polyolefins Europe - Belgium (S.A.),
Brüssel/Bruxelles, BE**

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
Zandona, Nicola, 1410 Waterloo, BE

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Systems und Verfahren zur Olefin(co)polymerisation**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines ionischen katalytischen Systems aus einem von einem Übergangsmetall abgeleiteten neutralen Metallocen, das gegebenenfalls beispielsweise auf Siliciumdioxid gebunden ist, einer aluminiumorganischen Verbindung und einem Ionisierungsmittel. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur (Co)polymerisation von Olefinen, typischerweise von Ethylen und Propylen.

[0002] Die Patentanmeldung EP-426638 (FINA TECHNOLOGY INC.) verbreitet ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, gemäß dem man in einem ersten Schritt das Olefin mit einer Aluminiumalkylverbindung mischt und man in einem zweiten Schritt dazu einen Katalysator hinzufügt. Gemäß diesem bekannten Verfahren wird der Katalysator erhalten, indem man ein Ionisierungsmittel, wie Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat mit einem neutralen Metallocen mischt, das von einem Übergangsmetall abgeleitet ist und unter den Derivaten von Cyclopentadien, Inden und Fluoren ausgewählt ist. Obwohl die halogenierten Metallocene angeführt sind, werden nur die nicht halogenierten Dimethylmetallocene in den Beispielen genauer erläutert.

[0003] Die nicht halogenierten Polymethylmetallocene sind im Allgemeinen instabile Produkte, die durch eine arbeitsaufwändige Synthese erhalten werden. Man hat im Übrigen beobachtet, dass aus nicht halogenierten Polymethylmetallocenen hergestellte Katalysatoren besonders instabil sind und bei ihrer Verwendung für die Polymerisation von Olefinen eine Aktivität aufweisen, die vom Zeitpunkt ihrer Herstellung ab schnell sinkt. Dieses Verhalten macht diese Katalysatoren wenig reproduzierbar und demzufolge bei der Polymerisation von Olefinen ineffizient.

[0004] Die Erfindung behebt diese Nachteile des oben beschriebenen bekannten Verfahrens, indem sie ein neues Verfahren liefert, das den Erhalt von ionischen katalytischen Systemen ermöglicht, die aus (trägergebundenen) Metallocenen hergestellt werden, das die Verwendung von instabilen nicht halogenierten Polymethylmetallocenen vermeidet und das so deren arbeitsaufwändige Synthese umgeht. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, katalytische Systeme zu liefern, die in situ im Polymerisationsreaktor hergestellt werden, die so das Polymerisationsverfahren vereinfachen, indem der vorherige Schritt der Erzeugung des ionischen Metallocens beseitigt wird.

[0005] Folglich betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Systems, gemäß dem man wenigstens eine aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel $AITTT''$, worin T, T' und T'' jeweils einen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls Sauerstoff umfassen kann, bezeichnen, wenigstens ein neutrales Metallocen, das von einem Übergangsmetall abgeleitet ist, und wenigstens ein Ionisierungsmittel einsetzt; gemäß der Erfindung ist das neutrale Metallocen ausgewählt unter den Verbindungen der Formel $(C_p)_a(C_p')_bMX_x$, worin:

- C_p einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest oder ein substituiertes Derivat dieses Restes bezeichnet,
- C_p' einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest oder ein substituiertes Derivat dieses Restes bezeichnet,
- oder einen Rest, der von einem Element abgeleitet ist, das ausgewählt ist unter den Gruppen VA und VIA des Periodensystems, wobei die Gruppen C_p und C_p' durch eine kovalente Brücke verbunden sein können
- M ein Übergangsmetall bezeichnet, das ausgewählt ist unter den Gruppen IIIB, IVB, VB und VIB des Periodensystems
- a, b und x ganze Zahlen bezeichnen, derart dass

$$(a + b + x) = m, x \geq 1 \text{ und } a \text{ und/oder } b \neq 0$$

- m die Wertigkeit des Übergangsmetalls M bezeichnet
- X ein Halogen bezeichnet, wobei das neutrale Metallocen auf einem mineralischen Träger abgeschieden ist

und stellt man in einem ersten Schritt ein Gemisch der aluminiumorganischen Verbindung und des so trägergebundenen neutralen Metallocens in wenigstens einem Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel her und fügt man in einem zweiten Schritt dazu das Ionisierungsmittel hinzu.

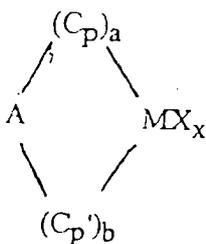
[0006] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die aluminiumorganischen Verbindungen der allgemeinen Formel $AITTT''$ ausgewählt sein unter den Aluminiumtrialkylen, wie Tributyl-, Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-, Triisopropyl-, Triisobutyl-, Trihexyl-, Trioctyl- und Tridodecylaluminium. Die bevorzugten aluminiumor-

ganischen Verbindungen sind diejenigen, deren Kohlenwasserstoffreste ausgewählt sind unter den gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- und Alkoxygruppen, die bis zu 20 Kohlenstoffatome enthalten. Die vorteilhaftesten aluminiumorganischen Verbindungen sind Triethylaluminium und Triisobutylaluminium.

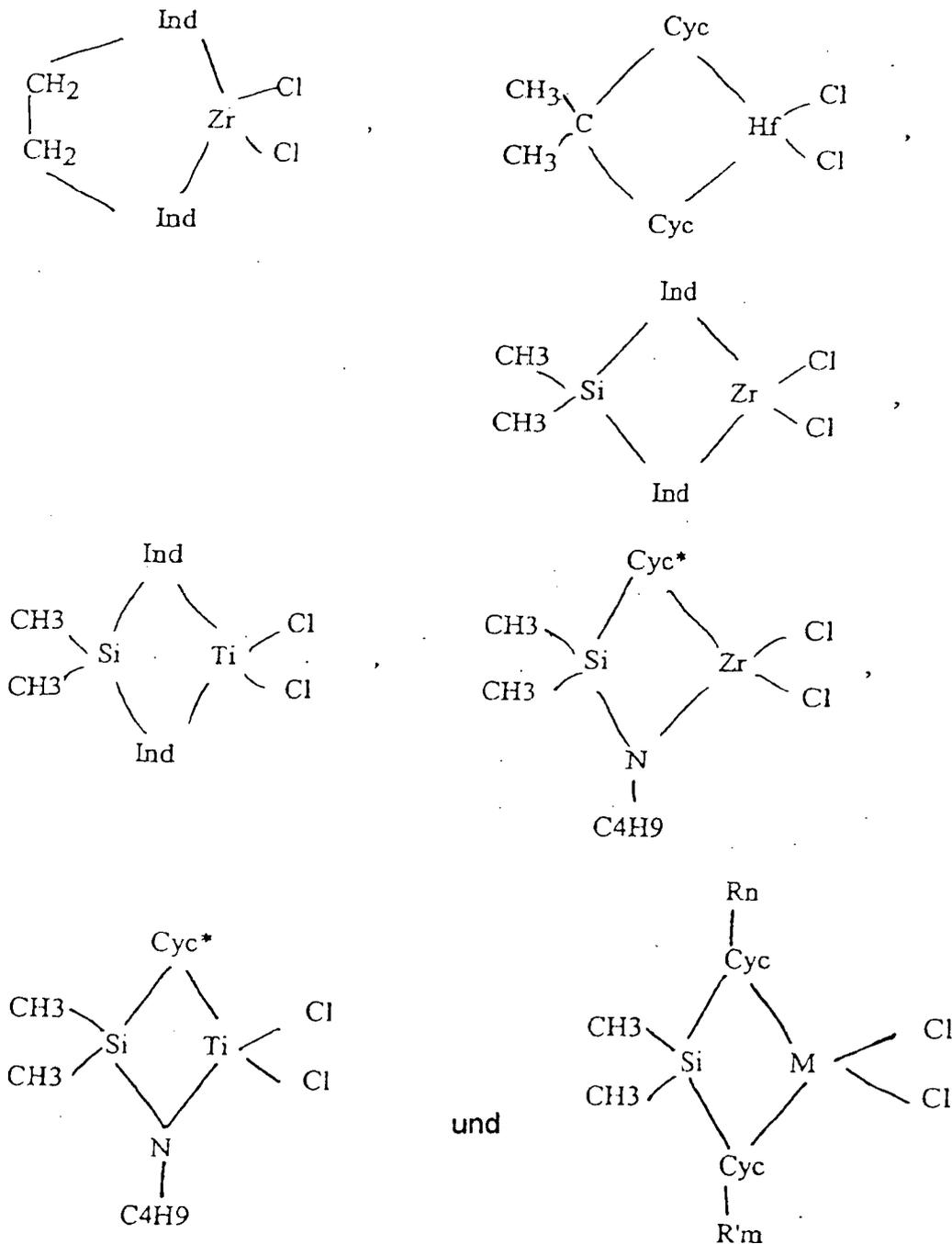
[0007] Die Verbindungen der Formel $(C_p)_a(C_p')_bMX_x$, die bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren verwendet werden, sind vorteilhafterweise diejenigen, deren Übergangsmetall ausgewählt ist unter Scandium, Titan, Zirkonium, Hafnium und Vanadium. Zirkonium eignet sich besonders gut. Die Gruppen C_p und C_p' stellen jeweils einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest oder ein substituiertes Derivat dieses Restes dar. Die bevorzugten substituierten Reste sind diejenigen, worin wenigstens ein Wasserstoffatom mit einem Kohlenwasserstoffrest, der bis zu 10 Kohlenstoffatome umfasst, substituiert ist. Es kann sich auch um einen Rest handeln, der von einem Element abgeleitet ist, das ausgewählt ist unter den Gruppen VA und VIA des Periodensystems, beispielsweise Stickstoff.

[0008] Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können die neutralen organischen Derivate der Formel $(C_p)_a(C_p')_bMX_x$ beispielsweise ausgewählt sein unter den mono- und dihalogenierten Scandiummetallocenen, wie Chlordi(cyclopentadienyl)scandium und Dichlor(indenyl)scandium, den mono-, di- und trihalogenierten Titanmetallocenen, wie Chlortri(pentamethylcyclopentadienyl)titan, Dibromdi(methylcyclopentadienyl)titan und Trichlor(cyclopentadienyl)titan, den mono-, di- und trihalogenierten Zirkoniummetallocenen, wie Iodtri(cyclopentadienyl)zirkonium, Dibrom(cyclopentadienyl-indenyl)zirkonium, Trichlor(fluorenyl)zirkonium, den mono-, di- und trihalogenierten Hafniummetallocenen, den mono-, di- und trihalogenierten Vanadiummetallocenen, wie Chlortri(cyclopentadienyl)vanadium, Dichlor-di(ethylcyclopentadienyl)vanadium und Trichlor(ethylindenyl)vanadium, den mono- und dihalogenierten dreiwertigen Chrommetallocenen, wie Dichlor(cyclopentadienyl)-chrom.

[0009] Die Metallocene mit einer kovalenten Brücke, die die beiden Gruppen C_p und C_p' verbindet, können ausgewählt sein unter denjenigen der allgemeinen Formel:



worin A eine Alkylengruppe, die gegebenenfalls Sauerstoff umfassen kann, eine Alkenylen-, Arylalkylen-, Alkylarylen-, Arylalkenylen-Gruppe, die gegebenenfalls halogeniert ist, oder einen Rest darstellt, der von einem Element abgeleitet ist, das ausgewählt ist unter den Gruppen IIIA, IVA, VA und VIA des Periodensystems, wie Bor, Aluminium, Silicium, Germanium, Zinn, Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Als Beispiele für überbrückte Metallocene kann man diejenigen anführen, die den Formeln:



entsprechen, worin Ind den Indenylrest darstellt, Cyc den Cyclopentadienylrest darstellt, Cyc* den Pentamethylcyclopentadienylrest darstellt, R und R' eine Alkylgruppe darstellen, n und m eine Zahl von 1 bis 5 darstellen und M Titan, Zirkonium oder Hafnium darstellt.

[0010] Die bevorzugten Metallocene der Formel $(C_p)_a(C_p')_bMX_x$ sind diejenigen, worin C_p und C_p' unter den Resten Cyclopentadienyl, Indenyl und Fluorenyl ausgewählt sind. Gute Ergebnisse werden mit denjenigen erhalten, deren Gruppen C_p und C_p' durch eine kovalente Brücke vom Alkyltyp verbunden sind. Die Metallocene, deren Übergangsmetall unter Titan, Zirkonium und Hafnium ausgewählt ist, eignen sich sehr gut. Man erhält besonders zufrieden stellende Ergebnisse mit den Metallocenen, die von Zirkonium abgeleitet sind.

[0011] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren soll mit Ionisierungsmittel eine Verbindung bezeichnet werden, die einen ersten Teil, der die Eigenschaften einer Lewissäure aufweist und der in der Lage ist, das neutrale Metallocen zu ionisieren, und einen zweiten Teil umfasst, der gegenüber dem ionisierten Metallocen inert ist und der in der Lage ist, das ionisierte Metallocen zu stabilisieren. Das Ionisierungsmittel kann eine ionische Verbindung sein, die ein Kation, das die Eigenschaften einer Lewissäure aufweist, und ein Anion umfasst, das den zuvor angeführten zweiten Teil des Ionisierungsmittels darstellt. Die Anionen, die zu sehr guten Ergebnissen geführt haben, sind die Organoborate. Mit Organoborat soll ein Derivat des Bors bezeichnet werden, worin

das Boratom an 4 organische Substituenten gebunden ist. Als Beispiele für ionische Ionisierungsmittel kann man Triphenylcarbenium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat anführen. Die bevorzugten kationischen Lewissäuren sind Carbenium, Sulfonium, Oxonium.

[0012] Als Variante kann das Ionisierungsmittel auch eine nicht ionische Verbindung sein, die die Eigenschaften einer Lewissäure aufweist, die in der Lage ist, das neutrale Metalloccen in ein kationisches Metalloccen umzuwandeln. Dazu wird das Ionisierungsmittel selbst in ein gegenüber dem kationischen Metalloccen inertes Anion umgewandelt, das in der Lage ist, dieses zu stabilisieren. Als Beispiel für ein nicht ionisches Ionisierungsmittel kann man Tri(pentafluorphenyl)bor, Triphenylbor, Trimethylbor, Tri(trimethylsilyl)bor und die Organoboroxine anführen.

[0013] Das Ionisierungsmittel ist vorzugsweise unter Triphenylcarbenium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Tri(pentafluorphenyl)bor ausgewählt.

[0014] Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens besteht darin, ein Gemisch der aluminiumorganischen Verbindung und des neutralen Metalloccens in wenigstens einem Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel herzustellen, um wenigstens eins der Halogene des neutralen Metalloccens durch einen Kohlenwasserstoffrest zu ersetzen. Das bei diesem Schritt verwendete Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel kann ausgewählt sein unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie die linearen Alkane (beispielsweise n-Butan, n-Hexan und n-Heptan), die verzweigten Alkane (beispielsweise Isobutan, Isopentan, Isooctan und 2,2-Dimethylpropan), die Cycloalkane (beispielsweise Cyclopentan und Cyclohexan), unter den monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzen und seine Derivate, beispielsweise Toluol, und unter den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei jeder Ring substituiert sein kann. Man kann selbstverständlich mehrere Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel gleichzeitig verwenden. Toluol eignet sich gut.

[0015] Die jeweiligen Mengen der aluminiumorganischen Verbindung und des neutralen Metalloccens hängen von der Wahl dieser Verbindungen ab. In der Praxis sollte man die aluminiumorganische Verbindung in einer Menge verwenden, die ausreicht, um die Gesamtheit der Halogenatome des neutralen Metalloccens zu ersetzen. Es kann vorteilhaft sein, größere Mengen der aluminiumorganischen Verbindung zu verwenden, um von ihren Eigenschaften, Verunreinigungen im Verlauf der Herstellung des katalytischen Systems einzufangen, zu profitieren. Dazu wird beispielsweise empfohlen, dass das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindung zu dem neutralen Metalloccen wenigstens gleich 10 ist. Um auch von den zuvor angeführten Eigenschaften der aluminiumorganischen Verbindung im Verlauf der Verwendung des katalytischen Systems bei einem Verfahren zur Polymerisation von Olefin zu profitieren, wird empfohlen, dass das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindung zu dem neutralen Metalloccen wenigstens gleich 100, beispielsweise etwa 1000 ist.

[0016] Bei diesem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird das Gemisch bei einer Temperatur hergestellt, die von der Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur der flüchtigsten Verbindung des Gemischs beim Arbeitsdruck variieren kann, wobei man gleichzeitig unterhalb der Temperatur der thermischen Zersetzung der Bestandteile des Gemischs bleibt. Die Temperatur hängt demzufolge von der Art der Bestandteile des Gemischs ab und ist im Allgemeinen höher als 15°C, vorzugsweise wenigstens gleich 20°C. Sie ist üblicherweise höchstens gleich 80°C, vorzugsweise niedriger als 70°C. Raumtemperatur eignet sich besonders gut.

[0017] Die Dauer dieses ersten Schritts muss ausreichend sein, um eine vollständige Reaktion des Metalloccens mit der aluminiumorganischen Verbindung zu ermöglichen. Sie kann von einigen Sekunden bis zu mehreren Stunden variieren. In der Praxis sollte man den zweiten Schritt nicht hinausschieben, da die Reaktion beim ersten Schritt im Allgemeinen augenblicklich erfolgt. Das Gemisch kann während der gesamten Dauer des ersten Schritts oder während eines Teils von diesem gerührt werden.

[0018] Das im Verlauf des ersten Schritts des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Gemisch kann mehr als eine aluminiumorganische Verbindung und mehr als ein neutrales Metalloccen umfassen.

[0019] Bei dem zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens fügt man zu dem im zuvor angeführten ersten Schritt erhaltenen Gemisch das Ionisierungsmittel hinzu.

[0020] Bei dem zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens muss das Ionisierungsmittel vorzugsweise in einer Menge eingesetzt werden, die ausreicht, um das Metalloccen zu ionisieren. Die einzusetzende Menge an Ionisierungsmittel wird demzufolge von dem neutralen Metalloccen und dem Ionisierungsmittel, die aus-

gewählt wurden, abhängen. Im Allgemeinen kann man eine solche Menge an Ionisierungsmittel verwenden, dass das Molverhältnis des Ionisierungsmittels zu dem in dem zuvor angeführten ersten Schritt eingesetzten neutralen Metalloccen wenigstens gleich 0,1, insbesondere wenigstens gleich 0,5 ist, wobei die Werte kleiner als 10 bevorzugt, diejenigen kleiner als 2 empfohlen sind.

[0021] Dieser zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens kann bei jeder Temperatur unterhalb der Siedetemperatur der flüchtigsten Verbindung des Reaktionsmediums beim Arbeitsdruck ausgeführt werden. Mit Reaktionsmedium soll das nach der Zugabe des Ionisierungsmittels beim zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Medium bezeichnet werden. Die Temperatur ist im Allgemeinen höher als -50°C , vorzugsweise wenigstens gleich 0°C ; sie ist üblicherweise niedriger als 100°C , vorzugsweise höchstens gleich 80°C . Raumtemperatur eignet sich besonders gut.

[0022] Die Dauer dieses zweiten Schritts muss ausreichend sein, um eine vollständige Ionisierung des Produkts der Reaktion zwischen dem neutralen Metalloccen und der aluminiumorganischen Verbindung, das bei dem zuvor angeführten ersten Schritt erhalten wird, zu ermöglichen. Sie kann von einigen Sekunden bis zu mehreren Stunden variieren. Da die Reaktion im Allgemeinen augenblicklich erfolgt, sind die Dauern, die von 0,5 bis 30 Minuten variieren, die häufigsten. Das Reaktionsmedium kann während der gesamten Dauer des zweiten Schritts oder während eines Teils von diesem gerührt werden.

[0023] Bei diesem zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man zu dem aus dem ersten Schritt hervorgegangenen Gemisch mehr als ein Ionisierungsmittel hinzufügen.

[0024] Bei einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die man bevorzugt, wird das neutrale Metalloccen in Form einer Lösung eingesetzt. Dazu löst man es vorab in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Toluol. Bei dieser Variante ist die Wahl des beim ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Kohlenwasserstoffverdünnungsmittels unabhängig von der Art des neutralen Metalloccens. Demzufolge kann man als Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel die weiter oben angeführten aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe verwenden. Die bevorzugten Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Toluol eignet sich gut.

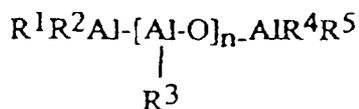
[0025] Eine zweite Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, das Ionisierungsmittel in fester Form einzusetzen. Bei dieser zweiten Ausführungsform muss die Wahl des beim ersten Schritt verwendeten Kohlenwasserstoffverdünnungsmittels derart sein, dass das Ionisierungsmittel darin löslich ist. Die Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel, die in der Lage sind, das Ionisierungsmittel zu lösen, können unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, und den halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid und Chloroform, ausgewählt sein. Toluol eignet sich gut. Bei dieser Ausführungsform muss die eingesetzte Menge des Kohlenwasserstoffverdünnungsmittels ausreichend sein, um darin eine vollständige Auflösung des Ionisierungsmittels zu ermöglichen. Die Menge des Kohlenwasserstoffverdünnungsmittels hängt demzufolge von seiner Art, der Art des Ionisierungsmittels und der Temperatur ab, bei der der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgeführt wird.

[0026] Bei einer Variante dieser zweiten Ausführungsform wird das Ionisierungsmittel in Form einer Lösung eingesetzt. Dazu löst man es vorab in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Toluol, oder in einem halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoff, wie Methylenchlorid und Chloroform. Bei dieser Variante hängt die Wahl des beim ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Kohlenwasserstoffverdünnungsmittels nicht von der Art des Ionisierungsmittels ab. Folglich kann das Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel unter den weiter oben angeführten aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen ausgewählt sein.

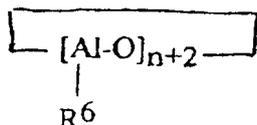
[0027] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das neutrale Metalloccen auf einem mineralischen Träger abgeschieden. Dazu trinkt man den Träger, der gegebenenfalls zuvor durch jedes bekannte Mittel aktiviert wurde, mit einer Lösung des neutralen Metalloccens. Die Lösung kann wie bei der Variante der ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die weiter oben genauer erläutert wurde, hergestellt werden. Als Beispiele für einen mineralischen Träger kann man die mineralischen Oxide, wie die Oxide von Silicium, Aluminium, Titan, Zirkonium, Thorium (die gegebenenfalls mit einer Fluorverbindung behandelt wurden), ihre Gemische und die gemischten Oxide dieser Metalle, wie Aluminiumsilicat und Aluminiumphosphat, und die mineralischen Halogenide, wie Magnesiumchlorid, anführen. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Magnesiumchlorid sind bevorzugt. Die Arbeitstemperatur des Tränkens kann von der Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur der Lösung des neutralen Metalloccens variieren und die Dauer des Tränkens kann von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden variieren. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der mit

dem neutralen Metallocen getränkter Träger aus der Lösung gewonnen, dann in dem Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel dispergiert und im Verlauf des ersten Schritts, der weiter oben genauer erläutert wurde, mit der aluminiumorganischen Verbindung gemischt.

[0028] Bei einer Variante dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Träger mit einer Aluminoxanlösung behandelt. Das Aluminoxan kann ausgewählt sein unter den linearen Verbindungen der Formel:



und den cyclischen Verbindungen der Formel:



worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils eine Alkylgruppe darstellen, die bis zu 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält, und 2 ≤ n ≤ 50. Man verwendet vorzugsweise Methylaluminoxan. Das Aluminoxan wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst, das ausgewählt ist unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie die linearen Alkane, die verzweigten Alkane und die Cycloalkane, unter den monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzen und seine Derivate, beispielsweise Toluol, unter den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, worin jeder Ring substituiert sein kann, und unter ihren Gemischen. Die bevorzugten organischen Lösungsmittel sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Toluol eignet sich besonders gut. Die Arbeitstemperatur der Behandlung mit der Aluminoxanlösung kann von der Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur des organischen Lösungsmittels variieren und die Dauer des Tränkens kann von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden, beispielsweise 5 Minuten bis 6 Stunden variieren. Bei dieser Variante kann das Tränken des mineralischen Trägers mit der Lösung des neutralen Metallocens ausgeführt werden, bevor oder nachdem der mineralische Träger mit der Aluminoxanlösung behandelt wurde. Es ist bevorzugt, den mineralischen Träger mit der Aluminoxanlösung zu behandeln, bevor er mit der Lösung des neutralen Metallocens getränkt wird.

[0029] Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Ionisierungsmittel auf einem Träger abgeschieden. Dazu trinkt man den Träger, der gegebenenfalls zuvor durch jedes bekannte Mittel aktiviert wurde, mit einer Lösung des Ionisierungsmittels. Die Lösung kann wie in der Variante der zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die weiter oben genauer erläutert wurde, hergestellt werden. Der Träger kann ein Polymer oder ein mineralischer Träger sein und entspricht in diesem letzteren Fall demjenigen, der als Träger des neutralen Metallocens, der oben genauer erläutert wurde, verwendet wird. Die Arbeitsbedingungen des Tränkens entsprechen denjenigen, die im Rahmen der Abscheidung des neutralen Metallocens auf dem Träger beschrieben sind.

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht den Erhalt von ionischen katalytischen Systemen aus trägergebundenen Metallocenen und weist die vorteilhafte Besonderheit auf, die Verwendung von instabilen nicht halogenierten Polymethylmetallocenen zu vermeiden und außerdem die arbeitsaufwändige Synthese dieser Metallocene zu beseitigen.

[0031] Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen katalytischen Systeme können für die Homopolymerisation und die Copolymerisation von Olefinen, die bis zu 20 Kohlenstoffatome pro Molekül enthalten, verwendet werden. Die Olefine enthalten vorteilhafterweise 2 bis 12 Kohlenstoffatome pro Molekül und sind beispielsweise ausgewählt unter Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 3-Methyl-1-buten, 1-Hexen, 3- und 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 3-Ethyl-1-buten, 1-Hepten, 3,4-Dimethyl-1-hexen, 4-Butyl-1-octen, 5-Ethyl-1-decen und 3,3-Dimethyl-1-buten und den Vinylmonomeren, wie Styren und Vinylchlorid. Die erfindungsgemäßen katalytischen Systeme finden eine besondere Verwendung bei der Herstellung von Homopolymeren des Ethylens und des Propylens oder von Copolymeren des Ethylens und des Propylens untereinander und/oder mit einem oder mehreren Comonomeren, die olefinisch ungesättigt sind und die bis zu 8 Kohlenstoffatome umfassen können, beispielsweise 1-Buten, 1-Penten, 3-Methyl-1-buten, 1-Hexen, 3- und 4-Methyl-1-penten und 1-Octen. Es können auch ein oder mehrere Diolefine mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen mit Ethylen und Propylen copolymerisiert werden. Vorzugsweise sind die Diolefine ausgewählt unter den nicht konjugierten aliphatischen Diolefinen, wie 4-Vinylcyclohexen und 1,5-Hexadien, den alicyclischen Diolefinen

mit einer endocyclischen Brücke, wie Dicyclopentadien, Methylen- und Ethylen-norbornen, und den konjugierten aliphatischen Diolefinen, wie 1,3-Butadien, Isopren und 1,3-Pentadien.

[0032] Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen katalytischen Systeme zeigen sich besonders leistungsfähig für die Herstellung von Homopolymeren des Ethylens und des Propylens und von Copolymeren des Ethylens oder des Propylens, die wenigstens 90 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 95 Gew.-% Ethylen oder Propylen enthalten. Die bevorzugten Comonomere des Ethylens sind Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen und 1,5-Hexadien und diejenigen des Propylens sind Ethylen, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien.

[0033] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur (Co)polymerisation von wenigstens einem Olefin in Gegenwart eines katalytischen Systems, das wenigstens eine aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel $AIT'T''$, worin T, T' und T'' jeweils einen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls Sauerstoff umfassen kann, bezeichnen, wenigstens ein neutrales Metallocen, das von einem Übergangsmetall abgeleitet ist, und wenigstens ein Ionisierungsmittel umfasst; gemäß der Erfindung ist das neutrale Metallocen ausgewählt unter den Verbindungen der Formel $(C_p)_a(C_p')_bMX_x$, worin:

- C_p einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest oder ein substituiertes Derivat dieses Restes bezeichnet,
- C_p' einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest oder ein substituiertes Derivat dieses Restes bezeichnet,
- oder einen Rest, der von einem Element abgeleitet ist, das ausgewählt ist unter den Gruppen VA und VIA des Periodensystems, wobei die Gruppen C_p und C_p' durch eine kovalente Brücke verbunden sein können,
- M ein Übergangsmetall bezeichnet, das ausgewählt ist unter den Gruppen IIIB, IVB, VB und VIB des Periodensystems
- a, b und x ganze Zahlen bezeichnen, derart dass

$$(a + b + x) = m, x \geq 1, a \text{ und/oder } b \neq 0$$

- m die Wertigkeit des Übergangsmetalls M bezeichnet
- X ein Halogen bezeichnet, wobei das neutrale Metallocen auf einem mineralischen Träger abgeschieden ist

und stellt man ein Gemisch der aluminiumorganischen Verbindung und des neutralen Metalloccens in wenigstens einem Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel her und bringt man das Olefin mit diesem Gemisch in Kontakt und fügt man das Ionisierungsmittel hinzu.

[0034] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur (Co)polymerisation entsprechen die aluminiumorganische Verbindung, das neutrale Metallocen, das Ionisierungsmittel und das Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel denjenigen, die bei dem weiter oben genauer erläuterten Verfahren zur Herstellung des katalytischen Systems verwendet werden. Man verwendet vorzugsweise Isobutan oder Hexan als Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel. Isobutan eignet sich besonders gut.

[0035] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur (Co)polymerisation entspricht das Olefin dem weiter oben definierten, das in Gegenwart der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen katalytischen Systeme polymerisierbar ist.

[0036] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur (Co)polymerisation werden die Herstellung des Gemischs der aluminiumorganischen Verbindung und des neutralen Metalloccens und die Zugabe des Ionisierungsmittels wie im ersten beziehungsweise zweiten Schritt des Verfahrens zur Herstellung des katalytischen Systems, die zuvor angeführt wurden, durchgeführt und sind dadurch gekennzeichnet, dass man sie im Polymerisationsreaktor ausführt.

[0037] Bei einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur (Co)polymerisation wird das neutrale Metallocen auf einem Träger abgeschieden. Dazu trinkt man den Träger mit einer Lösung des neutralen Metalloccens, wie bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren beschrieben. Der Träger ist ein mineralischer Träger, der demjenigen entspricht, der bei diesem Verfahren verwendet wird.

[0038] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur (Co)polymerisation kann die Polymerisation gleichermaßen in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase ausgeführt werden und kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, beispielsweise indem man eine Präpolymerisation in Suspension in einem ersten Reaktor ausführt, der eine Polymerisation in der Gasphase in einem zweiten Reaktor folgt. Bei der (Co)po-

lymerisation kann man gegebenenfalls einen Regulator des Molekulargewichts, wie Wasserstoff, einsetzen.

[0039] Im Fall einer (Co)polymerisation in Suspension wird diese in dem Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel, das bei der Herstellung des Gemischs des neutralen Metallocens und der aluminiumorganischen Verbindung verwendet wurde, und bei einer solchen Temperatur ausgeführt, dass wenigstens 50% (vorzugsweise wenigstens 70%) des gebildeten (Co)polymers darin unlöslich sind. Die Temperatur ist im Allgemeinen wenigstens gleich 20°C, vorzugsweise wenigstens 50°C; sie ist üblicherweise höchstens gleich 200°C, vorzugsweise höchstens 100°C. Der Olefinpartialdruck ist meist wenigstens gleich dem Atmosphärendruck, vorzugsweise $\geq 0,4$ MPa, beispielsweise $\geq 0,6$ MPa; dieser Druck ist im Allgemeinen höchstens gleich 5 MPa, vorzugsweise ≤ 2 MPa, beispielsweise $\leq 1,5$ MPa.

[0040] Im Fall einer (Co)polymerisation in Lösung kann diese in dem oben angeführten Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel durchgeführt werden. Die Arbeitstemperatur hängt von dem verwendeten Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel ab und muss höher sein als die Temperatur der Auflösung des (Co)polymers in diesem, so dass wenigstens 50% (vorzugsweise wenigstens 70%) des (Co)polymers darin gelöst sind. Im Übrigen muss die Temperatur ausreichend niedrig sein, um eine thermische Zersetzung des (Co)polymers und/oder des katalytischen Systems zu verhindern. Im Allgemeinen ist die optimale Temperatur 100 bis 200°C. Der Olefinpartialdruck ist meist wenigstens gleich dem Atmosphärendruck, vorzugsweise $\geq 0,4$ MPa, beispielsweise $\geq 0,6$ MPa; dieser Druck ist im Allgemeinen höchstens gleich 5 MPa, vorzugsweise ≤ 2 MPa, beispielsweise $\leq 1,5$ MPa. Als Variante wird die (Co)polymerisation unter Verwendung des Olefins selbst als Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel ausgeführt. Bei dieser Variante kann man ein unter den Normalbedingungen für Druck und Temperatur flüssiges Olefin verwenden oder unter einem Druck arbeiten, der ausreicht, damit ein normalerweise gasförmiges Olefin verflüssigt wird.

[0041] In dem Fall, wo die (Co)polymerisation in der Gasphase ausgeführt wird, bringt man einen Gasstrom, der das Olefin umfasst, mit dem katalytischen System in einem Fließbett in Kontakt. Infolgedessen muss der Durchsatz des Gasstroms ausreichend sein, um das (Co)polymer im Schwebezustand zu halten und hängt von dessen Bildungsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit, mit der das katalytische System verbraucht wird, ab. Der Partialdruck des Olefins kann niedriger oder höher als der Atmosphärendruck sein, wobei der bevorzugte Partialdruck vom Atmosphärendruck bis etwa 7 MPa variiert. Im Allgemeinen eignet sich ein Druck von 0,2 bis 5 MPa gut. Die Wahl der Temperatur ist nicht entscheidend, diese beträgt im Allgemeinen 30 bis 200°C. Gegebenenfalls kann man ein Verdünnungsgas verwenden, das gegenüber dem (Co)polymer inert sein muss.

[0042] Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, wenigstens zwei Olefine, die gleichzeitig oder zeitlich versetzt in den Polymerisationsreaktor eingeführt werden, zu copolymerisieren, wobei die beiden Olefine vorzugsweise vor der Zugabe des Ionisierungsmittels eingeführt werden.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren zur (Co)polymerisation ist besonders leistungsfähig für die Herstellung von Homopolymeren des Ethylens und des Propylens und von (Co)polymeren des Ethylens und/oder des Propylens.

[0044] Das Verfahren zur (Co)polymerisation weist auch die vorteilhafte Besonderheit auf, die Aktivität von Katalysatoren vom Typ Metallocen, das auf einem Träger auf der Basis von Aluminoxan abgeschieden ist, zu erhöhen, indem dieses mit einem Ionisierungsmittel behandelt wird.

[0045] Das erfindungsgemäße Verfahren zur (Co)polymerisation ermöglicht den Erhalt von (Co)polymeren, die einen geringen Gehalt an metallischen Verunreinigungen, die aus dem katalytischen System stammen, und einen geringen Anteil an Oligomeren aufweisen. Außerdem ermöglicht das Verfahren zu (Co)polymerisation den Erhalt von (Co)polymeren, die eine weite Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

[0046] Die Erfindung betrifft demzufolge auch (Co)polymere von wenigstens einem Olefin, die einen Gehalt an Oligomeren von höchstens gleich 0,5% (im Allgemeinen kleiner als 0,1%) seines Gewichts, eine Molekulargewichtsverteilung mit einem Verhältnis M_w/M_n von 2 bis 10 und einen Gehalt an Übergangsmetall kleiner als 5 Gew.-ppm (im Allgemeinen kleiner als 3 ppm), aufweisen, wobei M_w und M_n das Gewichtsmittel des Molekulargewichts beziehungsweise das Zahlenmittel des Molekulargewichts des hergestellten (Co)polymers bezeichnen. Die Erfindung betrifft insbesondere (Co)polymere, die von Ethylen und von Propylen abgeleitet sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen.

[0047] Die Beispiele, deren Beschreibung folgt, dienen zur Erläuterung der Erfindung. Das Beispiel 1 ist zum Vergleich angegeben und beschreibt die Herstellung eines katalytischen Systems mittels des Verfahrens, das

in der Schrift EP-426638 beschrieben ist, und dessen Verwendung bei der Polymerisation von Ethylen.

[0048] Die Bedeutung der in diesen Beispielen verwendeten Symbole, die Einheiten, die die erwähnten Größen ausdrücken, und die Verfahren zur Messung dieser Größen sind im Folgenden genauer erläutert.

HLMI = Fließindex, ausgedrückt in der Schmelze, gemessen unter einer Last von 21,6 kg bei 190°C und ausgedrückt in g/10 min gemäß der Norm ASTM D 1238.

FO = Anteil an Oligomeren, ausgedrückt in Gramm Oligomere pro Kilo (Co)polymer und gemessen durch Extraktion mit Hexan bei dessen Siedetemperatur.

<M> = Gehalt an Übergangsmetall M, ausgedrückt in Gew.-ppm und gemessen durch Röntgenfluoreszenz.

Beispiel 1 (zum Vergleich angegeben): Homopolymerisation von Ethylen in Gegenwart eines Zirkoniummetallocens

[0049] In diesem nicht erfindungsgemäßen Beispiel wurde die Reihenfolge der Einführung des Ionisierungsmittels und der aluminiumorganischen Verbindung in den Reaktor vertauscht.

[0050] Man stellte bei Raumtemperatur ein Gemisch von 8 ml einer Lösung von 0,098 mmol Ethylenbis(indenyl)dichlorzirkonium in 50 ml Toluol und von 8 ml einer Lösung von 0,0048 mmol Triphenylcarbenium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat in 25 ml Toluol her. Nach 5 Minuten führte man 1 ml dieses Gemischs in einen Reaktor mit drei Litern ein, den man zuvor

- a) mit einem 1 Hexan und mit einem ml einer Lösung von 40 g/l Triethylaluminium gespeist hat,
- b) auf 40°C erhitzt hat und
- c) mit Ethylen auf einen Partialdruck von 1 MPa gespeist hat.

[0051] Der Ethylen- und die Temperatur wurden während der Dauer der Polymerisation konstant gehalten. Nach 45 Minuten wurde der Reaktor abgekühlt und entgast. 42 g Polyethylen wurden gewonnen. Dann wurden die gleichen Vorgänge mit der folgenden Änderung wiederholt: man wartete 4 Stunden und 20 Minuten an Stelle von 5 Minuten, bevor man das Gemisch Zirkoniummetallocen – Ionisierungsmittel in den Reaktor einführte. Nach 45 Minuten Polymerisation gewann man kaum 2 g Polyethylen.

[0052] Ein Vergleich der Ergebnisse des Beispiels 1 mit denjenigen des folgenden Beispiels zeigt den von der Erfindung erbrachten Fortschritt bezüglich der Produktivität des Polymerisationsverfahrens.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß): Homopolymerisation von Ethylen in Gegenwart eines trägergebundenen Zirkoniummetallocens

(a) Aktivierung des Trägers

[0053] Man glühte 3,36 g Siliciumdioxid bei 815°C 16 Stunden lang unter trockener Luft und 4 Stunden lang unter Stickstoff. Man suspendierte das aktivierte Siliciumdioxid in 80 ml Hexan, das man dann mit 4 ml Triisobutylaluminium 2 Stunden lang bei 50°C und 10 Stunden lang bei Raumtemperatur behandelte. Nach Verdampfen des Hexans wurde der erhaltene Feststoff unter Vakuum getrocknet und dann in 70 ml Toluol suspendiert.

b) Tränken des Trägers

[0054] Man löste 83,3 mg Ethylenbis(indenyl)dichlorzirkonium in 50 ml Toluol und man fügte die so erhaltene Lösung zu der in (a) erhaltenen Suspension hinzu. Dieses Gemisch wurde 5 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann entfernte man, nach Absetzen des Feststoffs, die überstehende Flüssigkeit und wusch den Feststoff mit Toluol und Hexan. Der erhaltene Feststoff wies einen Zirkoniumgehalt von 0,08 Gew.-% auf.

c) Polymerisation von Ethylen

[0055] In einen mit einem Rührer ausgestatteten Reaktor mit drei Litern gab man 57 mg des in (b) erhaltenen Feststoffs und 1 ml einer Lösung von 40 g/l Triethylaluminium. Anschließend fügte man dazu 1 l Isobutan hinzu. Die Temperatur wurde auf 40°C gebracht. Dann speiste man den Reaktor mit Ethylen auf einen Partialdruck von 1 MPa. Man spritzte in den Reaktor 2,5 ml einer Lösung von 0,0021 mmol Triphenylcarbenium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat in 10 ml Toluol ein. Der Ethylen- und die Temperatur wurden während der Dauer der Polymerisation konstant gehalten. Nach 60 Minuten wurde der Reaktor abgekühlt und entgast. 82 g Polyethylen wurden gewonnen. Das erhaltene Polymer wies die folgenden Merkmale auf:

HLMI = 5,1
FO = 0,4
<Zr> < 3.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Systems, gemäß dem man wenigstens eine aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel $AITTT''$, worin T, T' und T'' jeweils einen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls Sauerstoff umfassen kann, bezeichnen, wenigstens ein neutrales Metalocen, das von einem Übergangsmetall abgeleitet ist, und wenigstens ein Ionisierungsmittel einsetzt, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das neutrale Metalocen auswählt unter den Verbindungen der Formel $(C_p)_a(C_p')_bMX_x$, worin:
 - C_p einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest oder ein substituiertes Derivat dieses Restes bezeichnet,
 - C_p' einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest oder ein substituiertes Derivat dieses Restes bezeichnet,
 - oder einen Rest, der von einem Element abgeleitet ist, das ausgewählt ist unter den Gruppen VA und VIA des Periodensystems, wobei die Gruppen C_p und C_p' durch eine kovalente Brücke verbunden sein können
 - M ein Übergangsmetall bezeichnet, das ausgewählt ist unter den Gruppen IIIB, IVB, VB und VIB des Periodensystems
 - a, b und x ganze Zahlen bezeichnen, derart dass $(a + b + x) = m$, $x \geq 1$ und a und/oder b $\neq 0$
 - m die Wertigkeit des Übergangsmetalls M bezeichnet
 - X ein Halogen bezeichnet,
 außerdem dadurch gekennzeichnet, dass das neutrale Metalocen auf einem mineralischen Träger abgeschieden ist, und dadurch, dass man in einem ersten Schritt ein Gemisch der aluminiumorganischen Verbindung und des so trägergebundenen neutralen Metallorens in wenigstens einem Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel herstellt und man in einem zweiten Schritt dazu das Ionisierungsmittel hinzufügt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetall Zirkonium ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die aluminiumorganische Verbindung, das neutrale Metalocen und das Ionisierungsmittel in solchen Mengen eingesetzt werden, dass das Molverhältnis des Ionisierungsmittels zu dem neutralen Metalocen 0,1 bis 10 ist und das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindung zu dem neutralen Metalocen wenigstens gleich 10 ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ionisierungsmittel unter Triphenylcarbenium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Tri(pentafluorphenyl)bor ausgewählt ist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die aluminiumorganische Verbindung unter Triethylaluminium und Triisobutylaluminium ausgewählt ist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mit einer Aluminioxanlösung behandelt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger unter Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Magnesiumchlorid ausgewählt ist.
8. Verfahren zur (Co)polymerisation von wenigstens einem Olefin in Gegenwart eines katalytischen Systems, das wenigstens eine aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel $AITTT''$, worin T, T' und T'' jeweils einen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls Sauerstoff umfassen kann, bezeichnen, wenigstens ein neutrales Metalocen, das von einem Übergangsmetall abgeleitet ist, und wenigstens ein Ionisierungsmittel umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass man das neutrale Metalocen auswählt unter den Verbindungen der Formel $(C_p)_a(C_p')_bMX_x$, worin:
 - C_p einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest oder ein substituiertes Derivat dieses Restes bezeichnet,
 - C_p' einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest oder ein substituiertes Derivat dieses Restes bezeichnet,
 - oder einen Rest, der von einem Element abgeleitet ist, das ausgewählt ist unter den Gruppen VA und VIA des Periodensystems, wobei die Gruppen C_p und C_p' durch eine kovalente Brücke verbunden sein können
 - M ein Übergangsmetall bezeichnet, das ausgewählt ist unter den Gruppen IIIB, IVB, VB und VIB des Periodensystems

– a, b und x ganze Zahlen bezeichnen, derart dass

$$(a + b + x) = m, x \geq 1 \text{ und } a \text{ und/oder } b \neq 0$$

– m die Wertigkeit des Übergangsmetalls M bezeichnet

– X ein Halogen bezeichnet,

und dadurch, dass das neutrale Metalocen auf einem mineralischen Träger abgeschieden ist, und dadurch, dass man ein Gemisch der aluminiumorganischen Verbindung und des so trägergebundenen neutralen Metallocens in wenigstens einem Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel herstellt, man das Olefin mit diesem Gemisch in Kontakt bringt und man dazu das Ionisierungsmittel hinzufügt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ausgewählt ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aluminiumorganische Verbindung und das neutrale Metalocen in solchen Mengen eingesetzt werden, dass das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindung zu dem neutralen Metallocen wenigstens gleich 100 ist.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mit einer Aluminioxanlösung behandelt wird.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger unter Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Magnesiumchlorid ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen