NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **311259** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 08 F 10/00, 4/642

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19943642	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1994.09.30	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1994.09.30	(30) Prioritet	1993.10.01, DE, 4333569
(41) Alm. tilgj.	1995.04.03		
(45) Meddelt dato	2001.11.05		

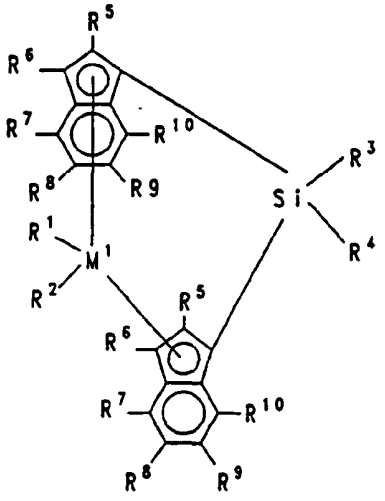
(71) Patenthaver Hoechst AG, D-65926 Frankfurt am Main, DE
(72) Oppfinner Hans-Friedrich Herrmann, Darmstadt, DE
Walter Spaleck, Liederbach, DE
(74) Fullmektig Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for olefinpolymerisasjon**

(56) Anførte publikasjoner EP A 545303, EP A 530908, US 5145819

(57) Sammendrag

Det er beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av polyolefiner ved polymerisasjon eller kopolymerisasjon av olefiner ved en temperatur fra 100 til 200°C og et trykk fra 0,5 til 100 bar, i nærvær av en katalysator bestående av minst et metallocen og minst en kokatalysator, kjennetegnet at metallocenet er en forbindelse med formel I



Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av polyolefiner ved polymerisasjon eller kopolymerisasjon av olefiner ved en temperatur på 100 til 150°C og et trykk på 0,5 til 100 bar, i nærvær av en katalysator bestående av minst et metallocen og minst en kokatalysator.

Det er kjent fremgangsmåter for fremstilling av polyolefiner ved hjelp av homogene katalysatorsystemer, bestående av en overgangsmetallkomponent av typen av et metallocen og en kokatalysatorkomponent, for eksempel en oligomer aluminiumforbindelse av typen av et aluminoksan, som ved høy aktivitet gir trangt fordelte polymerer og kopolymerer (EP-A-69951, EP-A-485822).

Høytrykks-høytemperaturpolymerisasjonen av etylen med oppløselige metallocener er først beskrevet i DE 3150270 ved trykk over 100 bar og senere i EP 260999 ved trykk over 500 bar etylen. Ved oppholdstider på få minutter dannes polyetylener av lav tetthet. De hittil beskrevne katalysatorene gir imidlertid, i en etylen-lavtrykks-polymerisasjon ved temperaturer over 100°C, polymerer med lave molekylvekter.

Denne mangelen forsøker EP 303519 å oppheve ved tilsats av silisiumforbindelser, hvorved imidlertid polymerisasjonsaktiviteten påvirkes sterkt.

I EP 416815 blir det forsøkt å gjøre metallocener egnede for området ved høyere temperaturer ved hjelp av spesielle "constrained geometry" ligander. Over 100°C oppstår imidlertid bredt fordelte polymerer, henholdsvis polymerer med M_w/M_n til dels tydelig større enn 3.

Videre er det kjent at molekylvekten for de dannede polymerene øker med økende partialtrykk, dvs. økende konsentrasjon av monomeren. Med denne fremgangsmåten kan riktignok

molekylvekten forhøyes ved forhøyelse av monomertrykket inntil 2000 bar, hvorved imidlertid det høye polymerisasjonstrykket stiller høyere krav til apparatur og er sterkt fordyrende.

Videre er det for eksempel fra DE 3808267 kjent at det ved anvendelse av hafnocener kan oppnås høye molekylvekter. Uheldig er herved den sammenlignet med zirkonocener reduserte polymerisasjonsaktiviteten og den høye prisen for hafnocenene.

Oppgaven ved foreliggende oppfinnelse var følgelig å tilveiebringe en fremgangsmåte som arbeider ved temperaturer over 100°C og som unngår ulempene ved teknikkens stand. Overraskende ble det funnet at denne oppgaven kan løses ved anvendelse av bestemte metallocen-katalysatorsystemer.

Oppfinnelsen vedrører følgelig en fremgangsmåte for fremstilling av polyolefiner ved polymerisasjon eller kopolymerisasjon av olefiner ved en temperatur på 100 til 150°C og et trykk på 0,5 til 100 bar, i nærvær av en katalysator, bestående av minst et metallocen og minst en kokatalysator, kjennetegnet ved at det anvendes et metallocen som velges fra følgende forbindelser;

dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metyl-4-fenylindenyl)zirkoniumdiklorid,
dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metylacenaftylindenyl)zirkoniumdiklorid,
dimetylsil-bis-1-(2-metyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdiklorid,

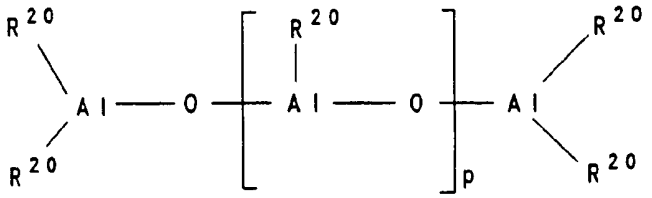
De ovenfor nevnte metallocenene kan anvendes i rac-formen, i meso-formen og som rac/meso-blandinger, fortrinnsvis i rac-formen.

Foretrukne trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen

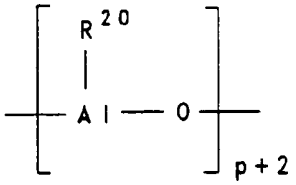
fremgår av medfølgende krav 2 - 4 og vises i beskrivelsen nedenfor.

Prinsipielt er som kokatalysator enhver forbindelse egnet som på grunn av sin Lewis-aciditet overfører det nøytrale metallocenet til et kation og kan stabilisere dette. Videre skal kokatalysatoren eller det fra denne dannede anionet ikke inngå i ytterligere reaksjoner med metallocenkationet.

Kokatalysatoren av katalysatoren som anvendes ifølge oppfinnelsen er fortrinnsvis et aluminoksan eller en annen aluminiumorganisk forbindelse. Aluminoksanet er fortrinnsvis en forbindelse med formel IIa for den lineære og/eller formel IIb for den cykliske typen.



(IIa)



(IIb)

I disse formlene er R^{20} en C_1-C_6-alkylgruppe, fortrinnsvis metyl, etyl, n-butyl eller isobutyl, spesielt metyl eller butyl, og p er et helt tall fra 4 til 30, fortrinnsvis 10 til 25, hvorved restene R^{20} også kan være forskjellige. Spesielt foretrukket er metylaluminoksan og metylbutylaluminoksan med et forhold metyl:butyl = 100:1 til 1:1, hvorved butyl omfatter n-butyl, i-butyl eller n-butyl/i-butylblandinger og restene kan ha en hvilken som helst, fortrinnsvis statistisk fordeling.

Aluminoksanet kan også oppvise en tredimensjonal struktur (J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 4971-4984).

Aluminoksanet kan være fremstilt på forskjellige måter.

En mulighet er forsiktig tilsats av vann til en fortynnet oppløsning av et aluminiumtrialkyl eller en blanding av forskjellige aluminiumtrialkyler, ved at oppløsningen av aluminiumtrialkylet, fortrinnsvis aluminiumtrimetyl, omsettes med små porsjoner vann. Dette skjer fortrinnsvis under avkjøling og intens blanding, eksempelvis ved hjelp av en høyhastighetsrører. De ved en slik omsetning dannede uoppløselige aluminoksanene kan likeledes anvendes som kokatalysator.

En ytterligere mulighet er fremstillingen av bårede aluminoksaner, ved at eksempelvis bærermaterialet under inerte betingelser suspenderes i oppløsningen av minst et aluminiumalkyl og denne suspensjonen hydrolyseres med vann.

Ved en annen fremgangsmåte oppslemmes finpulverisert kobbersulfat-pentahydrat i toluen og blandes i en glasskolbe under inert gass ved ca. -20°C med så mye aluminiumtrialkyl at det for hver 4 Al-atomer står til disposisjon ca. 1 mol $CuSO_4.5H_2O$. Etter langsom hydrolyse under alkan-avspaltning får reaksjonsblandingen stå i 24 til 48 timer ved romtemperatur, hvorved det eventuelt må avkjøles for at temperaturen ikke skal stige over 30°C. Deretter frafiltreres det i toluen oppløste aluminoksanet fra kobbersulfatet og toluen avdestilleres under vakuum.

Videre oppnår man aluminoksaner når man ved en temperatur på -10 til 100°C bringer aluminiumtrialkyl oppløst i et inert alifatisk eller aromatisk oppløsningsmiddel, til reaksjon med krystallvannholdige aluminiumsalter. Foretrukket er heptan og toluen samt aluminiumsulfat. Derved utgjør volumforholdet mellom oppløsningsmiddel og det anvendte aluminiumalkyl 1:1

til 50:1 - fortrinnsvis 5:1 - og reaksjonstiden, som kan kontrolleres ved avspaltning av alkan, 1 til 200 timer, fortrinnsvis 10 til 40 timer.

Av de krystallvannholdige aluminiumsaltene anvendes spesielt de som oppviser et høyt innhold av krystallvann. Spesielt foretrukket er aluminiumsulfathydrat, fremfor alt forbindelsene $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ og $Al_2(SO_4)_3.16H_2O$ med det spesielt høye krystallvanninnholdet på 16 henholdsvis 18 mol H_2O/mol $Al_2(SO_4)_3$.

I det følgende gis det fremstilling av metylaluminoksan:
37,1 g $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ (0,056 mol, tilsvarende 1 mol H_2O) ble suspendert i 250 cm³ toluen, blandet med 50 cm³ trimetylaluminium (0,52 mol) og bragt til reaksjon ved 20°C. Etter 30 timers reaksjonstid er det utviklet ca. 1 mol metan. Deretter ble oppløsningen frafiltrert fra fast aluminiumsulfat. Ved avtrekking av toluen ble det oppnådd 19,7 g metylaluminoksan. Utbyttet utgjorde 63% av teoretisk. Den kryoskopisk i benzen bestemte midlere molmassen lå ved 1170. Antallet $(Al(R^{21})-O)$-enheter beregnes til 20,2. Den midlere oligomerisasjonsgraden utgjorde altså ca. 20.

En ytterligere variant for fremstilling av aluminoksaner består i at de omtalte omsetningene gjennomføres direkte i det i polymerisasjonsbeholderen fremlagte suspensjonsmidlet eller i flytende monomerer.

Ved siden av de tidligere omtalte fremgangsmåtene for fremstilling av aluminoksaner finnes det ytterligere som er brukbare. Uavhengig av typen fremstilling er det felles for alle aluminoksanoppløsninger at de har et vekslende innhold av ikke omsatt aluminiumtrialkyl, $Al(R^{20})_3$, som foreligger i fri form eller som addukt.

Aluminoksanet anvendes enten som oppløsning eller som

suspensjon fra den ovenfor omtalte fremstillingsfremgangsmåten.

Ytterligere brukbare aluminiumorganiske forbindelser er slike av formlene $AlR^{21}{}_2H$, $AlR^{21}{}_3$, $AlR^{21}{}_2Cl$, $Al_2R^{21}{}_3Cl_3$ og $AlR^{21}Cl_2$, hvori R^{21} er en C_1-C_6-alkylgruppe, en C_1-C_6-fluoralkylgruppe, C_6-C_{18}-arylgruppe, en C_6-C_{18}-fluorarylgruppe eller et hydrogenatom. Eksempler på R^{21} er metyl, etyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl eller n-oktyl.

Fremstillingen av katalysatoren som anvendes ifølge oppfinnelsen kan skje ved omsetning av metallocenet med den aluminiumorganiske forbindelsen på forskjellige måter:

1) Den aluminiumorganiske forbindelsen bringes i et egnet oppløsningsmiddel, som eksempelvis pentan, heksan, heptan, toluen eller diklormetan sammen med metallocenet ved en temperatur på -20° til +120°C, fortrinnsvis ved 15° til 40°C, ved intens blanding, eksempelvis ved røring. Det molare forholdet Al:Zr utgjør derved 1:1 til 10000:1, fortrinnsvis 10:1 til 2000:1, og reaksjonstiden 5 til 120 minutter, fortrinnsvis 10 til 30 minutter, ved en aluminiumkonsentrasjon større enn 0,01 mol/dm³, fortrinnsvis større enn 0,1 mol/dm³ under inertgass.

2) Et uoppløselig eller båret aluminoksan blir som suspensjon med et innhold på 1 til 40 vekt-%, fortrinnsvis med 5 til 20 vekt-%, i et alifatisk, inert suspensjonsmiddel som n-dekan, heksan, heptan eller diselolje omsatt med oppløsningen av metallocenet i et inert oppløsningsmiddel som toluen, heksan, heptan, diselolje eller diklormetan i et molart forhold Al:Zr på 1:1 til 10000:1, fortrinnsvis på 1:1 til 2000:1, ved en temperatur på -20° til +120°C, fortrinnsvis 15° til 40°C, under en reaksjonstid på 5 til 120 minutter, fortrinnsvis 10 til 30 minutter, under intens blanding.

Den ifølge 2) fremstilte katalysatoren anvendes enten som suspensjon direkte til polymerisasjon eller fraskilles ved filtrering eller dekantering og vaskes med et inert suspensjonsmiddel som toluen, n-dekan, heksan, heptan, diselolje, diklormetan. Katalysatoren kan tørkes i vakuum og anvendes som pulver eller kan fremdeles behengt med oppløsningsmiddel tildoseres resuspendert som suspensjon i et inert suspensjonsmiddel, som eksempelvis toluen, heksan, heptan eller diselolje, i polymerisasjonssystemet.

Som diselolje kan det anvendes produkter med kokeområde 100°C-200°C, fortrinnsvis med et kokeområde 140°C til 170°C.

Katalysatoren kan også anvendes i båret form. Bæringen kan foregå ifølge 2) ved omsetning av en båret kokatalysator (for eksempel aluminoksan) med et ubåret metallocen,
3) ved omsetning av et båret metallocen med en ubåret kokatalysator (for eksempel aluminoksan),
4) ved omsetning av reaksjonsblandingen av metallocen og kokatalysator (for eksempel aluminoksan) med et bærermateriale, eller
5) ved omsetning av ubåret metallocen og ubåret kokatalysator (for eksempel aluminoksan) i nærvær av et bærermateriale. Som bærer kan det anvendes uorganiske oksyder, fortrinnsvis kiselgeler eller polymere materialer.

Den ifølge 1), 2), 3), 4) eller 5) fremstilte katalysatoren kan også forpolymeriseres. For forpolymerisasjon anvendes fortrinnsvis et av olefinene som skal polymeriseres.

Som monomerer anvendes lineære eller forgrenede olefiner eller diolefiner med 2 til 18 C-atomer. Eksempler er etylen, propylen, 1-buten, 2-buten, 1-penten, 1-heksen, 1-okten, 2-metyl-1-propen, 3-metyl-1-buten, 3-metyl-1-penten, 4-metyl-1-penten, 4-metyl-1-heksen, styren, cyklopenten, cykloheksen, norbornen, 1,3-butadien, 1,4-pentadien, 1,4- eller 1,5-heksadien, 1,7-oktadien. Foretrukket er polymerisasjonen av

etylen samt kopolymerisasjonen av etylen eller propylen med et olefin med 3 til 18 C-atomer. Spesielt foretrukket er kopolymerisasjonen av etylen med et olefin med 3 til 18 C-atomer. Eksempler på dette er etylen/propylen-, etylen/1-buten-, etylen/1-heksen- og etylen/1-oktan-kopolymerer og etylen/propylen/-1-buten-terpolymerer.

Polymerisasjonen gjennomføres diskontinuerlig eller kontinuerlig, i et eller flere trinn, hvorved det på grunn av den bare svake tidsavhengige reduksjonen av polymerisasjonsaktiviteten kan anvendes hvilke som helst oppholdstider. Polymerisasjonstemperaturen utgjør 100 til 150°C. Andelen av komonomerer av den samlede mengden monomerer utgjør 0 til 30 mol-%, fortrinnsvis 0 til 20 mol-%.

Som molvekts-reguleringsmiddel kan det tilsettes hydrogen, hvorved hydrogenpartialtrykket ligger i området fra 0,05 til 50 bar, fortrinnsvis 0,1 til 25 bar, spesielt 0,2 til 10 bar. Videre kan polymerisasjonstemperaturen forandres. Polymerer med bred fordeling er tilgjengelige ved en flertrinnsprosess eller ved anvendelse av blandinger av flere metallocener. Videre bestemmes den i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnådde polymer-molvekten ved typen av anvendt metallocen.

Det samlede trykket i polymerisasjonssystemet utgjør 0,5 til 100 bar. Foretrukket er polymerisasjonen i det teknisk spesielt interessante trykkområdet fra 1 til 64 bar.

Polymerisasjonstemperaturen utgjør 100-150°C.

Polymerisasjonen kan avhengig av smeltepunktet og oppløselighet for den dannede polymeren gjennomføres i oppløsning eller suspensjon samt i monomerer eller monomerblanding eller i gassfasen, fortrinnsvis i oppløsning.

For polymerisasjon kan det før tilsatsen av katalysatoren i tillegg tilsettes en annen aluminiumalkylforbindelse, som

for eksempel trimetylaluminium, trietylaluminium, triisobutylaluminium eller isoprenylaluminium for å gjøre polymerisasjonssystemet inert, i en konsentrasjon på 1 til 0,001 mmol Al pr. kg reaktorinnhold. Videre kan disse forbindelsene også i tillegg anvendes for regulering av molvekten.

En fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ligger i at det ved temperaturer over 100°C kan fremstilles trangt fordelte polymerer med forholdsvis høy molekylvekt.

Videre oppviser denne fremgangsmåten en høy polymerisasjonsytelse ved temperaturer over 100°C og muliggjør for eksempel gjennomføringen av en homogen oppløsningspolymerisasjon som, sammenlignet med konvensjonelle bårede titan-katalysatorer, fører til mer homogene produkter ved fremstillingen av etylen-kopolymerer. Katalysatorene ifølge oppfinnelsen egner seg følgelig fortrinnsvis for fremstilling av LLDPE.

Videre muliggjør ved kopolymerisasjonen den statistiske innbygningen av komonomerene ved brodannede metallocen-katalysatorene en effektiv styring av tettheten i kopolymeren, hvorved forbruket av dyr komonomer reduseres. De dannede produkter viser ved en fraksjonering ingen anrikning av komonomerer i de lavmolekylære fraksjonene, men derimot en enhetlig fordeling av sidekjedene over molmasseforholdet for kopolymeren. Herved observeres også ved lave tettheter reduserte, ekstraherbare andeler.

De etterfølgende eksemplene skal belyse oppfinnelsen nærmere.
Her betyr

VZ = viskositetstall i cm^3/g

M_w = vektsmidlere molvekt
M_n = antallsmidlere molvekt
M_w/M_n = polydispersitet

} bestemt ved gelgjennomtrengningskromatografi (tallangivelser i g/mol)

MFI 190/5 smeltestrømindeks ved 190°C og 5 kg belastning ifølge DIN 53735

SD = tilsynelatende tetthet for polymerpulveret i g/dm³
smeltepunkter, krystallisasjonspunkter, deres halvverdibredder, smelte- og krystallisasjonsentalpier samt glasstemperaturen (T_g) ble bestemt ved DSC-målinger (10°C/min. oppvarmings-/avkjølingshastighet).

Eksempler

Alle glassinnretninger ble oppvarmet i vakuum og spylt med argon. Alle operasjoner ble gjennomført under utelukkelse av fuktighet og oksygen i Schlenk-beholdere. De anvendte oppløsningsmidlene ble destillert under argon over Na/K-legering og oppbevart i Schlenk-beholdere under intertgass.

Syntesen av metallocenet rac-dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metyl-4-fenylindenyl)zirkoniumdiklorid foregår ifølge EP-A-576 970. Syntesen av metallocenet rac-dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metyl-acenaftindenyl)zirkoniumdiklorid foregår ifølge EP-A-549 900. Syntesen av metallocenet rac-dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdiklorid foregår ifølge EP-A-549 900.

Metylaluminoksan anvendes som 10 vekt-% oppløsning i toluen fra Witco GmbH og inneholder ifølge aluminiumbestemmelse 36 mg Al/ml oppløsning. Den midlere oligomerisasjonsgraden ifølge frysepunktsreduksjon i benzen utgjør n = 20.

Eksempel 1

En tørr 1,5 dm³ rørereaktor spyles for fjernelse av oksygen med nitrogen og fylles med 0,9 dm³ av en inert diselolje (kokepunkt 140-170°C). Etter spyling med etylen tempereres det til 120°C. Parallelt med dette oppløses 0,3 mg rac-dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metyl-4-fenylindenyl)zirkoniumdiklorid i 10 ml av en oppløsning av metylaluminoksan i toluen (12 mmol Al) og foraktiveres i 15 minutter. Polymerisasjonen startes ved dosering av katalysatoroppløsningen og etylentrykket heves til 4 bar. Etter 1 times polymerisasjonstid avspennes reaktoren, avkjøles og suspensjonen

slippes ut. Etter filtrering og 12 timers tørking i vakuumtørkeskap oppstår det 23 g polyetylen tilsvarende et redusert kontakt-tid-utbytte (KZA_{red}) på 12 kg/(mmolZr*t*bar) med en tilsynelatende tetthet på 0,205 kg/dm³ og en VZ på 170 cm³/g. Molvektsfordelingen (ifølge GPC) utgjør M_w/M_n = 2,4.

Eksempel 2

Eksempel 1 ble gjentatt, hvorved det for fremstilling av katalysatoroppløsningen ble anvendt 0,5 mg dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metyl-acenaftindenyl)zirkoniumdiklorid. Det ble oppnådd 16 g polyetylen tilsvarende en KZA_{red} på 4,7 kg/(mmolZr*t*bar) med en tilsynelatende tetthet på 0,190 kg/dm³ og en VZ på 211 cm³/g. Molvektsfordelingen (ifølge GPC) utgjør M_w/M_n = 2,5.

Eksempel 3

Eksempel 1 ble gjentatt, hvorved det for fremstilling av katalysatoroppløsningen ble anvendt 0,4 mg rac-dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdiklorid. Det ble oppnådd 19 g polyetylen tilsvarende en KZA_{red} på 6,9 kg/(mmolZr*t*bar) med en tilsynelatende tetthet på 0,210 kg/dm³ og en VZ på 221 cm³/g. Molvektsfordelingen (ifølge GPC) utgjør M_w/M_n = 2,4.

Eksempel 4

Eksempel 1 ble gjentatt ved 140°C og et trykk på 7 bar etylen. Etter avkjøling ble det oppnådd polyetylen tilsvarende en KZA_{red} på 2,0 kg/(mmolZr*t*bar), med en VZ på 167 cm³/g. Molvektsfordelingen (ifølge GPC) utgjør M_w/M_n = 2,3.

Eksempel 5

En tørr 16 dm^3 rørereaktor blir for fjernelse av oksygen spylt med nitrogen og fylt med 8 dm^3 av inert diselolje (kokepunkt 140-170°C) samt 300 ml 1-heksen. Deretter tempereres det til 120°C og trykket heves med 8 bar etylen. Parallelt med dette oppløses 4 mg rac-dimetylsilyl-bis-1-(2-metyl-4-fenylindenyl)-zirkoniumdiklorid i 10 ml av en oppløsning av metylaluminoksan i toluen (12 mmol Al) og foraktiveres i 15 minutter.

Polymerisasjonen startes ved dosering av katalysator-oppløsningen ved hjelp av en sluse og totaltrykket holdes konstant ved etterdosering av etylen. Etter 1/2 times polymerisasjonstid stoppes reaksjonen med metanol, reaktoren avspennes, avkjøles til 20°C og suspensjonen slippes ut. Etter filtrering og 12 timers tørking i vakuum-tørkeskap oppstår det 408 g polymer tilsvarende en KZA_{red} på 16 kg/(mmolZr*t*bar) og en VZ på 180 cm^3/g. MFI 190/5 utgjør 4,26 g/10 min. ved en tetthet på 0,934 g/cm^3.

Sammenligningseksempel 1

Eksempel 1 ble gjentatt, hvorved det for fremstilling av katalysatoroppløsningen ble anvendt 0,4 mg bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid. Etter inndampning av det samlede suspensjonsmidlet ble det oppnådd 4 g polyetylenvoks tilsvarende en KZA_{red} på 0,98 kg/(mmolZr*t*bar) med en VZ på 40 cm^3/g.

Sammenligningseksempel 2

Sammenligningseksempel 1 ble gjentatt med 0,4 mg bisindenylzirkoniumdiklorid. Det ble oppnådd 3 g polyetylenvoks tilsvarende en KZA_{red} på 0,74 kg/(mmolZr*t*bar) med en VZ på 46 cm^3/g.

Patentkrav

1.
Fremgangsmåte for fremstilling av polyolefiner ved polymerisasjon eller kopolymerisasjon av olefiner ved en temperatur på 100 til 150°C og et trykk på 0,5 til 100 bar, i nærvær av en katalysator bestående av minst et metallocen og minst en kokatalysator, karakterisert ved at det anvendes et metallocen som velges fra følgende forbindelser:
dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metyl-4-fenylindenyl)zirkoniumdiklorid,
dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metylacenaftylindenyl)zirkoniumdiklorid,
dimetylsilandiyl-bis-1-(2-metyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdiklorid,

2.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det som kokatalysator anvendes et aluminoksan.

3.
Fremgangsmåte ifølge et eller flere av kravene 1 og 2, karakterisert ved at det polymerises eller kopolymeriseres olefiner eller diolefiner med 2 til 18 C-atomer.

4.
Fremgangsmåte ifølge et eller flere av kravene 1 til 3, karakterisert ved at katalysatoren anvendes båret og/eller forpolymerisert.