PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C08F 4/629, 10/00	A1	WO 99/10388
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. März 1999 (04.03.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05274

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. August 1998 (19.08.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 37 306.2 27. August 1997 (27.08.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: GONIOUKH, Andrei [RU/DE]; Salierstrasse 11, D–67373 Dudenhofen (DE). DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schulstrasse 11, D–55234 Flomborn (DE). SCHAUSS, Eckard [DE/DE]; Kirchenstrasse 1, D–67259 Heuchelheim (DE). KLIMESCH, Roger [DE/DE]; Georg–Fröba–Strasse 43, D–64665 Alsbach–Hähnlein (DE). WEBER, Wilhelm [DE/DE]; Mandelbergstrasse 40, D–67435 Neustadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: CATALYST PREPARATION FOR THE (CO)POLYMERISATION OF ALK–1–ENES

(54) Bezeichnung: KATALYSATORZUBEREITUNG FÜR DIE (CO)POLYMERISATION VON ALK–1–ENEN

(57) Abstract

The invention relates to a catalyst preparation suitable for the (co)polymerisation of Alk–1–enes. To obtain said preparation a metallocene complex is mixed with a $C_{3–20}$–Alk–1–ene in an inert solvent and the resulting mixture is reacted in a controlled manner with a compound forming metallocene ions. The mixture obtained is diluted with an inert, non–polar, essentially aliphatic solvent. In addition, the catalyst preparation is possibly applied to a particulate substrate material.

(57) Zusammenfassung

Für die (Co)polymerisation von Alk–1–enen geeignete Katalysatorzubereitung, erhältlich durch Mischen eines Metallocenkomplexes mit einem C_3– bis C_{20}–Alk–1–en in einem inerten Lösungsmittel, kontrollierte Umsetzung der erhaltenen Mischung mit einer metalloceniumionenbildenden Verbindung und Verdünnen der erhaltenen Mischung mit einem inerten unpolaren, im wesentlichen aliphatischen Lösungsmittel sowie gegebenenfalls Aufbringen der Katalysatorzubereitung auf ein partikuläres Trägermaterial.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

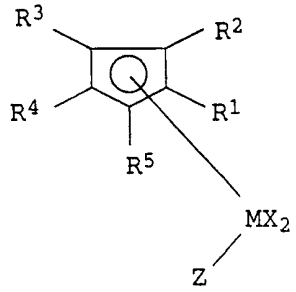
AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco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

Katalysatorzubereitung für die (Co)polymerisation von Alk-1-enen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine für die (Co)polymerisation von Alk-1-enen geeignete Katalysatorzubereitung, erhältlich durch

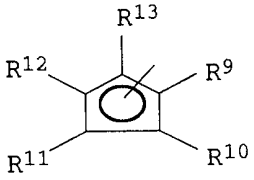
a) Mischen eines Metallocenkomplexes der allgemeinen Formel (I)



(I),

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M	Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal
X	Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^6$ oder $-NR^6R^7$,
wobei	
R^6 und R^7	C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,
R^1 bis R^5	Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1- bis C_{10}-Alkyl als Substituent tragen kann, C_6- bis C_{15}-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^8)_3$ mit
R^8	C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl oder C_6- bis C_{15}-Aryl,

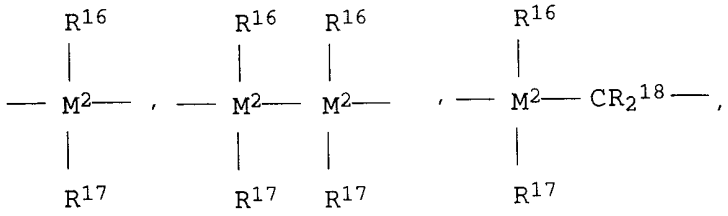
Z für X oder  steht,

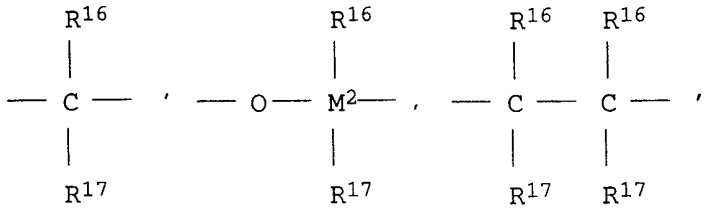
wobei die Reste

R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1- bis C_{10}-Alkyl als Substituent tragen kann, C_6- bis C_{15}-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{14})_3$ mit

R^{14} C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl oder C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung -R^{15}-A- bilden, in der

R^{15} 



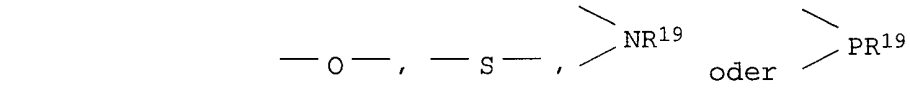
= BR^{16}, = AlR^{16}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2, = NR^{16}, = CO, = PR^{16} oder = $P(O)R^{16}$ ist,

wobei

R^{16}, R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10}-Alkylgruppe, eine C_1-C_{10}-Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{10}-Fluorarylgruppe, eine C_6-C_{10}-Arylgruppe, eine C_1-C_{10}-Alkoxygruppe,

eine C_2-C_{10}-Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40}-Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40}-Arylalkenylgruppe oder eine C_7-C_{40}-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

M^2 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A  bedeuten, mit

R^{19} C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{20})_3$,

R^{20} Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, das seinerseits mit C_1- bis C_4-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl

oder wobei die Reste R^4 und R^{12} gemeinsam eine Gruppierung -R^{15}- bilden,

mit einem C_3- bis C_{20}-Alk-1-en in einem inerten Lösungsmittel, wobei das molare Verhältnis von Metallocenkomplex zu Alk-1-en im Bereich von 1:0,1 bis 1:100 liegt,

b) kontrollierte Umsetzung der Mischung nach a) mit einer metalloceniumionenbildenden Verbindung (II) und

c) Verdünnen der Mischung nach b) mit einem inerten unpolaren, im wesentlichen aliphatischen Lösungsmittel sowie gegebenenfalls

d) Aufbringen der Katalysatorzubereitung nach c) auf ein partikuläres Trägermaterial.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorzubereitung, ein Verfahren zur Herstellung von Alk-1-en-(Co)polymeren in Gegenwart dieser Katalysatorzubereitung sowie die Verwendung dieser Katalysatorzubereitung zur Polymerisation von Alk-1-enen.

Kationisch aktivierte Metallocenkatalysatorsysteme für die Olefin(co)polymerisation sind hinlänglich bekannt. Für die Herstellung dieser im allgemeinen auf mehrere Komponenten zurückgehenden

Systeme kann auf unterschiedliche Verfahrensvarianten zurückgegriffen werden. In der JP 0 5320240 wird zum Beispiel die getrennte Zugabe der Einzelkomponenten - alkylierter Metallocenkomplex, nicht koordinierendes Anion und Metallalkylverbindung - zum Polymerisationsgefäß beschrieben. Wird der polymerisationsaktive Kationenkomplex räumlich getrennt vom Polymerisationssystem hergestellt, ist im allgemeinen die Polarität der Katalysatorspezies bei der Wahl des zu verwendenden Lösungsmittelsystems mitzuberücksichtigen. Denn die Struktur vieler Metallkomlexe, besonders jedoch die Struktur der Aktivierungsreagenzien sowie der im Verlauf der Aktivierung gebildeten Ionenpaare aus kationischem Metallocenkomplex und anionischem nicht-koordinierenden Gegenion machen für diese Umsetzung in der Regel mäßig polare Lösungsmittel erforderlich, beispielsweise aromatische oder halogenierte Kohlenwassserstoffe. So wird in EP-A-709 393 die kationische Aktivierung von Metallocenkomplexen mit substituierten Fluorphenylliganden in Toluol als Lösungsmittel beschrieben. In WO-93/25590 wird ebenfalls die kationische Aktivierung von Metallocenkomplexen beschrieben, wobei für diese Umsetzungen vorzugsweise aromatische Lösungsmittel, insbesondere Toluol (s. Beispiele) verwendet werden. Die ebenfalls angeführten geradkettigen, verzweigten oder alicyclischen Kohlenwasserstoffe haben sich im allgemeinen für diesen Zweck als ungeeignet erwiesen, da sie insbesondere die kationischen Metallocenkomplexe sowie die Aktivierungsreagenzien nur unzureichend zu lösen vermögen. Als Vorstufe der kationisch aktivierten Katalysatorspezies wird in dem genannten Dokument ein binuklearer Übergangsmetallkomplex beschrieben. Bochmann et al. (J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996, S. 255-270) konnten als Zwischen- bzw. Nebenprodukte bei der kationischen Metallocenaktivierung ebenfalls binukleare Systeme nachweisen. Diese Komplexe verfügen, wenn überhaupt, nur über eine sehr geringe Katalysatoraktivität und leisten keinen Beitrag zur Erhöhung der Katalysatorproduktivität. Sie bilden zudem einen in aliphatischen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlag, der den Produktionsprozeß bei der Polymerherstellung nachhaltig behindern kann.

Die kationisch aktivierten Metallocenkomplexe können auch in ungeträgerter Form vorteilhaft in Slurry- oder Lösungspolymerisationsverfahren eingesetzt werden. Als Lösungsmittel für diese Polymerisationsverfahren, insbesondere für Polymerisationsverfahren bei hoher Temperatur und hohem Druck, haben sich besonders aliphatische Lösungsmittel, insbesondere gesättigte Kohlenwasserstoffe als geeignet erwiesen. Aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe weisen dagegen Nachteile auf, die vermutlich auf ihre Reaktivität und auf eine Zerstörung oder Blockierung des Katalysators durch diese Verbindungen zurückzuführen sind. Bei

Polymerisationen in diesen Lösungsmitteln wird demzufolge eine geringere Katalysatorproduktivität, ein größerer Bedarf an Alkylverbindungen zur Beseitigung von Verunreinigungen sowie ein erhöhter Anteil von wachsartigen Nebenprodukten in den Polymeren beobachtet.

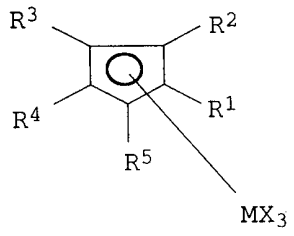
Die mangelhafte Löslichkeit und damit auch die geringe Produktivität von kationisch aktivierten Metallocenkatalysatoren in aliphatischen Lösungsmitteln machte bisher jedoch meist die Verwendung aromatischer Lösungsmittel in solchen Lösungspolymerisationsverfahren erforderlich.

Es wäre demzufolge wünschenswert, auf kationisch aktivierte Metallocenkatalysatorsysteme zurückgreifen zu können, die auch in aliphatischen Lösungsmitteln gut löslich und insbesondere unter den Bedingungen der Hochdruckpolymerisation stabil sind und gute Produktivitäten liefern. Des weiteren wäre es wünschenswert, die Konzentration an reaktiver Katalysatorspezies während des gesamten Polymerisationsprozesses kontrollieren zu können, um auch bei großtechnischen Anwendungen zu einheitlichen Produktzusammensetzungen zu gelangen und um prozeßtechnische Störungen bei der Polymerisation zu vermeiden.

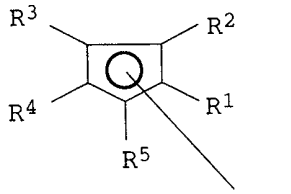
Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, kationisch aktivierte Metallocenkatalysatorzubereitungen zur Verfügung zu stellen, die in aliphatischen Lösungsmitteln löslich sind und gute Produktivitäten bei der (Co)polymerisation von Alk-1-enen zeigen.

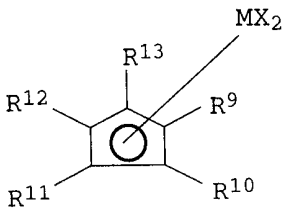
Demgemäß wurde die eingangs beschriebene Katalysatorzubereitung, ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorzubereitung, ein Verfahren zur (Co)polymerisation von Alk-1-enen in Gegenwart dieser Katalysatorzubereitung sowie die Verwendung dieser Katalysatorzubereitung zur Polymerisaton von Alk-1-enen gefunden.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I) sind

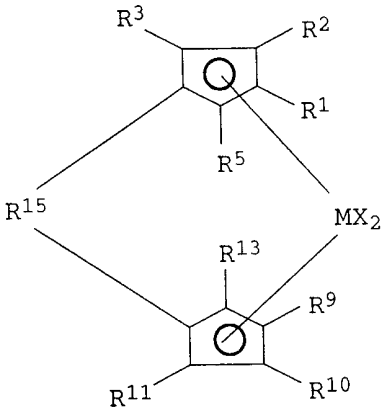


Ia,

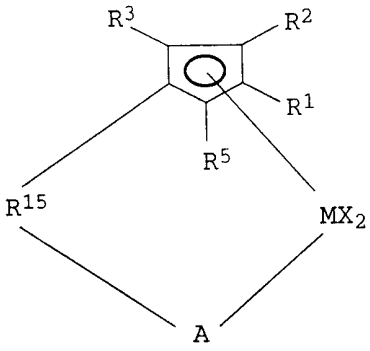




Ib,



Ic und



Id

bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind solche Übergangsmetallkomplexe, welche zwei miteinander verbrückte aromatische Ringsysteme als Liganden enthalten, also besonders die Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel Ic.

Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Von den Verbindungen der Formel Ia sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X C_1-bis C_4-Alkyl oder Phenyl und

R^1 bis R^5 Wasserstoff oder C_1- bis C_4-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X für C_1-bis C_4-Alkyl oder Phenyl,

R^1 bis R^5 Wasserstoff, C_1- bis C_4-Alkyl oder $Si(R^8)_3$,

R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1- bis C_4-Alkyl oder $Si(R^{14})_3$ bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Metallocenverbindungen Ib sind u.a. solche, die sich von den folgenden Ausgangsverbindungen ableiten:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und
Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, wobei bevorzugt unter den entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen ausgewählt wird.

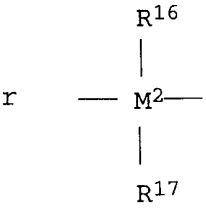
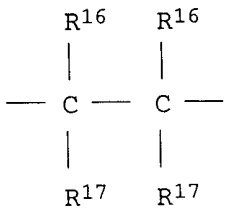
Von den Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders geeignet, in denen

R^1 und R^9 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1- bis C_{10}-Alkylgruppen stehen,

R^5 und R^{13} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen

R^2, R^3, R^{10} und R^{11} die Bedeutung
R^3 und R^{11} C_1- bis C_4-Alkyl
R^2 und R^{10} Wasserstoff
haben oder zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie

R^{10} und R^{11} gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

R^{15} für  oder  steht,

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X für C_1-bis C_4-Alkyl oder Phenyl stehen.

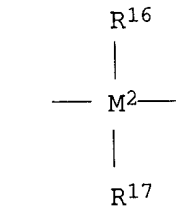
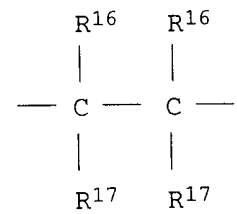
Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen Ic sind u.a. solche, die sich von den folgenden Ausgangsverbindungen ableiten:
Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Methylphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Methylphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid, und
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid, wobei

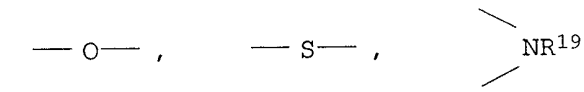
bevorzugt unter den entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen ausgewählt wird.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel Id sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

X für C_1-bis C_4-Alkyl oder Phenyl stehen.

R^{15} für  oder  steht,

A für 

und

R^1 bis R^3 und R^5 für Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl oder $Si(R^8)_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

In Reaktionsschritt a) können die verschiedensten C_3- bis C_{20}-Alk-1-ene mit einem Metallocenkomplex (I) umgesetzt werden.Bevorzugt sind solche mit 3 bis 16 C-Atomen in der Kette. Diese Alk-1-ene können geradkettig oder verzweigt sein. Beispielsweise

seien genannt But-1-en, 3-Methyl-but-1-en, Pent-1-en, 3-Methyl-pent-1-en, 4-Methyl-pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Dec-1-en oder Dodec-1-en. Besonders bevorzugt werden in Schritt a) Buten, Hexen oder Octen zugesetzt. Es können auch beliebige Gemische der genannten Alk-1-ene eingesetzt werden. Das molare Verhältnis von Metallocenkomplex (I) zu Alk-1-en in Schritt a) liegt im allgemeinen im Bereich von 1:0,1 bis 1:100, vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 1:10. Bereits ein geringer Überschuß an Alk-1-en bewirkt in der Regel eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit des kationisch aktivierten Metallocenkompolexes in aliphatischen Lösungsmitteln. Insbesondere bei längerkettigen Alk-1-enen, etwa mit 6 bis 12 C-Atomen, ist ein äquimolarer Zusatz oft ausreichend, bei kürzeren Alk-1-enen empfiehlt sich die Verwendung eines Überschusses. Nach anfänglicher Zugabe des Alk-1-ens in Reaktionsschritt a) können auch geringe Mengen interner Alkene wie 2-Buten, 2-Penten, 2- oder 3-Hexen als E- oder Z-Isomere, insbesondere Z-Isomere, oder cyclischer Alkene wie Cyclohexen beigemengt werden.

Der Umsetzungsschritt a) des Metallocenkomplexes (I) mit einem Alk-1-en wird üblicherweise in einem inerten Lösungsmittel vorgenommen. Zumeist handelt es sich dabei um ein mäßig polares Lösungsmittel, damit die Reaktionskomponenten in möglichst geringem Volumen ausreichend in Lösung gehalten werden können. Vorzugsweise wird der Schritt a) in Gegenwart eines aromatischen Lösungsmittels wie Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder eines halogenierten Kohlenwasserstoffes wie Dichlormethan oder Chloroform vorgenommen, besonders bevorzugt in Gegenwart von Toluol oder Xylol. Auch die Verwendung von Lösungsmittelgemischen kommt in Betracht.

Die Umsetzung mit dem Alk-1-en in Schritt a) führt man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -90 bis 150°C, vorzugsweise bei 30 bis 110°C durch, wobei die Reaktionszeit mindestens 0,1 Sekunden betragen sollte.

Die Alk-1-ene können als solche oder in Form einer Lösung, vorzugsweise gelöst in einem inerten Lösungsmittel, z.B. wie weiter oben für Schritt a) ausgeführt, eingesetzt werden. Es hat sich in den meisten Fällen als praktikabel erwiesen, das Alk-1-en in reiner Form zum gelösten Metallocenkomplex (I) zu geben.

Als geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen (II), nachfolgend auch als Aktivatoren oder Aktivatorverbindungen bezeichnet, kommen in Schritt b) starke, neutrale Lewissäuren, ionische

Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungem mit Brönsted-Säuren als Kation in Betracht.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

$$M^3X^1X^2X^3 \qquad (III)$$

bevorzugt, in der

M^3 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X^1, X^2 und X^3
für Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, beide mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest, Halogen-C_1- bis C_{10}-alkyl, Halogen-C_6- bis C_{15}-aryl oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III), in der X^1, X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)

$$[(G^{a+})Q_1Q_2...Q_z]^{d+} \qquad (IV)$$

geeignet, in denen

G ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1- bis C_{28}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, beide mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, Halogen-C_1- bis C_{28}-alkyl oder Halogen-C_6- bis C_{15}-aryl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1- bis C_{10}-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1- bis C_{28}-Alkoxy, C_6- bis C_{15}-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen stehen

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht,

z für ganze Zahlen von 0 bis 5

d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und ebenfalls nicht koordinierenden Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium-Kation.

Durch die Umsetzung der Mischung nach Reaktionsschritt a) mit einer Aktivatorverbindung (II) gemäß Schritt b) erhält man eine kationisch aktivierte Metallocenverbindung, die in aliphatischen Lösungsmitteln bzw. in Lösungsmittelsystemen mit im wesentlichen aliphatischem Anteil gut löslich ist. Vorteilhafterweise gibt man die gemäß Schritt a) erhaltene Mischung langsam, d.h. in kontrollierter Weise, gegebenfalls tropfenweise, zur Aktivatorverbindung, wobei letztere vorzugsweise in Form einer separat hergestellten Suspension oder LÖsung vorliegt. Geeignete Suspensionsmedien sind inerte aromatische Flüssigkeiten, zum Beispiel Benzol, Toluol oder Xylol.

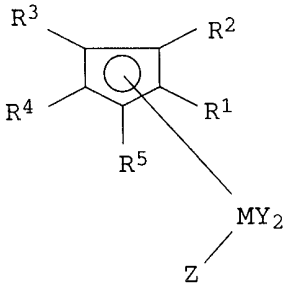
Die Umsetzung mit der metalloceniumionenbildenden Verbindung (II) in Schritt b) wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -50 und 150°C, vorzugsweise bei 30 bis 100°C durchgeführt.

Nach der Aktivierung des Metallocenkomplexes in Schritt b) wird die Reaktionsmischung mit einem inertem unpolaren, im wesentlichen oder ausschließlich aliphatischen Lösungsmittel verdünnt (Schritt c)). Vorteilhafterweise setzt man hiervon mindestens 2, besonders bevorzugt mindestens 5 und insbesondere mindestens 10 Volumenteile, bezogen auf die gemäß den Schritten a) und b) erhaltene Mischung, ein. Als aliphatische Lösungsmittel kommen reine Kohlenwasserstoffe sowie Kohlenwasserstoffgemische in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Dodecan und Isododecan, wobei geradkettige wie verzweigte Isomere sowie deren Mischungen eingesetzt werden können. Besonders häufig wird auf Isododecan zurückgegriffen. Für

die erfindungsgemäße Katalysatorzubereitung ist es unschädlich, wenn das inerte unpolare aliphatische Lösungsmittel geringfügige Restmengen an inerter polarer, aromatischer Lösungsmittelkomponente wie Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Dichlormethan oder Chloroform aufweist. Das Vermischen bzw. Verdünnen des Schrittes c) kann in Verbindung mit der folgenden Polymerisationsreaktion erfolgen, also z. B. indem die Reaktionsmischung nach Schritt b) in ein Polymerisationsgefäß eingebracht wird und dort entsprechend verdünnt wird. Dabei kann die Verdünnung vor Zugabe des zu polymerisierenden Alk-1-ens erfolgen, es kann jedoch auch eine Alk-1-en/Lösungsmittelmischung vorgelegt werden, so daß die Polymerisation gleichzeitig mit der Verdünnung des Reaktionsgemisches aus Schritt b) beginnen kann. Es ist gleichfalls möglich und aus praktischen Gründen oft vorteilhaft, die Verdünnung des Reaktionsgemisches aus Schritt b) zuerst nur mit der oben beschriebenen Menge eines aliphatischen Lösungsmittels durchzuführen. Auf diese Weise erhält man eine lagerfähige, aktive Katalysatorzubereitung, die im wesentlichen ein aliphatisches Lösungsmittel aufweist und die zu einem späteren Zeitpunkt in üblicher Weise für Polymerisationsreaktionen oder für die Aufbringung auf ein geeignetes Trägermaterial verwendet werden kann. Die in Schritt c) erhaltenen erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitungen liegen im allgemeinen in Form einer Lösung vor.

Um die Vorteile der erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitung in vollem Umfang zur Geltung zu bringen, vermischt man das Reaktionsgemisch aus Schritt b) bis zum Einsatz im späteren Polymerisationsprozeß vorteilhafterweise mit mindestens 10 Volumenteilen eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs. Ein noch größeres Verdünnungsvolumen kann aus prozeßtechnischen Gründen vorteilhaft sein. Gute Ergebnisse werden in jedem Fall durch Verdünnung mit 10 bis 1000, vorzugsweise mit 10 bis 100 Volumenteilen erzielt. Unter Kohlenwasserstoffe sollen in diesem Zusammenhang auch Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe verstanden werden.

Die Metallocenverbindung (I) kann auf verschiedene, dem Fachmann geläufige Art und Weise hergestellt werden. Eine vorteilhafte Synthese geht von Metallocenverbindungen der allgemeinen Formel (V) aus. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Umsetzung zur Erzeugung der Metallocenverbindung (I) in-situ durch Umsetzung einer Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (V)



(V),

in der R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, M und Z die oben genannte Bedeutung haben und

Y unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Jod

bedeutet, mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel VI

$$M^4(T^1)_o(T^2)_p(T^3)_q \qquad (VI),$$

in der

M^4 ein Metall der I., II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium, insbesondere Aluminium bedeutet,

T^1 Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

T^2 und T^3 Wasserstoff, Halogen, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder Alkoxy,

o eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

p und q ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe o+p+q der Wertigkeit von M^4 entspricht,

vorgenommen wird.

Bevorzugt sind diejenigen Verbindungen (VI), in denen

M^4 Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

T^1 bis T^3 für C_1- bis C_{10}-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der allgemeinen Formel VI sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptylmagnesium, Tri-n-hexylaluminium sowie insbesondere Triisobutylaluminium. Unter den genannten Metallverbindungen (VI) wird bevorzugt auf Aluminiumalkyle zurückgegriffen.

Die Bedingungen für die Umsetzung sind an sich unkritisch. Temperaturen, Reaktionszeiten und Drücke richten sich nach dem Zeitpunkt der Umsetzung.

Als besonders zweckmäßig hat sich erwiesen, die entstehende Mischung ohne Aufreinigung direkt weiter gemäß den Schritten a) bis c) oder gegebenenfalls d) umzusetzen. D.h. die entstehende Mischung wird in Schritt a) direkt mit dem Alk-1-en umgesetzt. Geeigneterweise liegt die Metallocenverbindung (V) in einem inerten aromatischen Lösungsmittel oder in einem halogenierten Kohlenwasserstoff vor. Als Lösungsmittel kommen z.B. mäßig polare Flüssigkeiten in Betracht, wie sie auch für den beschriebenen Umsetzungsschritt a) verwendet werden, also u.a. Toluol oder Xylol. Es können auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Die Metallverbindung (VI) wird ebenfalls in der Regel gelöst in einem inerten Lösungsmittel mit der Metallocenverbindung (V) zur Reaktion gebracht. Häufig wird hierfür auf geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Heptan zurückgegriffen.

Die erfindungsgemäße Katalysatorzubereitung läßt sich in allen üblichen Polymerisationsverfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von C_2- bis C_{20}-Alk-1-enen, gegebenenfalls auch mit anderen vinylischen Monomeren, einsetzen. Besonders zur Geltung kommen die Vorteile der erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitung jedoch bei Verfahren zur Polymerisation von C_2- bis C_{20}-Alk-1-enen in Gegenwart einer in Form einer Lösung vorliegenden Katalysatorzubereitung, bei welchen man die Polymerisation in Lösung durchführt.

Als Lösungsmittel kommen dabei sowohl reine Kohlenwasserstoffe als auch Kohlenwasserstoffgemische in Betracht. Zu nennen sind beispielsweise Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Dodecan und Isododecan, wobei geradkettige wie verzweigte Isomere sowie deren Mischungen eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäße Katalysatorzubereitung läßt sich besonders vorteilhaft in Lösungspolymerisationen, z. B. in Autoklavenverfahren, unter Normaldruckbedingungen oder in Hochdruckverfahren

einsetzen, wobei letztere vorzugsweise in Rohrreaktoren durchgeführt werden.

Die Lösungspolymerisation unter Normaldruck wird bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von -100 bis 200°C, insbesondere von 30 bis 80°C durchgeführt. Die Polymerisationsdauer liegt üblicherweise im Bereich von 1 min bis 12 h; es werden auch bereits mit Reaktionszeiten von weniger als 20 Minuten zufriedenstellende Resultate erzielt. Die Polymerisation kann durch Zugabe von protonenaktiven Verbindungen wie mineralischen oder organischen Säuren, Alkoholen oder Wasser sowie Gemischen der genannten Verbindungen abgebrochen werden. Als organische Säuren sind z.B. Essigsäure oder Benzoesäure geeignet, als Alkohole kommen u.a. Methanol, Ethanol oder i-Propanol in Betracht.

Die Katalysatorproduktivität liegt bei der Lösungsmittelpolymerisation regelmäßig oberhalb von 0,80 kg Polymer/g Metallocenkomplex (I).

Bevorzugt sind Verfahren zur Polymerisation von Alk-1-enen, bei denen man die Polymerisation bei Temperaturen zwischen 160 und 350°C und Drücken zwischen 500 und 3500 bar durchführt. Besonders bevorzugte Temperaturen für diese Verfahren liegen zwischen 180 und 280°C, besonders bevorzugte Drücke zwischen 1000 und 3000 bar. Weitere Details zur Durchführung derartiger Polymerisationen in Hochdruckreaktoren werden z. B. in "Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, Band 19, (1980), Seiten 169 bis 195, beschrieben.

Die erzielten Katalysatorproduktivitäten liegen im allgemeinen oberhalb von 155 kg Polymer/g Metallocenkomplex (I) für die Homo- und Copolymerisation. Die erhöhte Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitungen läßt sich auch anhand des Temperaturanstiegs am Beginn des Rohrreaktors ablesen. Über den Anfangsbereich des Rohrreaktorsystems läßt sich ein Temperaturanstieg/m von 5°C und darüber beobachten.

Nach den erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren lassen sich verschiedenste C_2- bis C_{20}-Alk-1-ene polymerisieren oder copolymerisieren, wobei unter Polymerisation bzw. Copolymerisation hier sowohl Homopolymerisationen als auch Copolymerisationen unterschiedlicher Alk-1-ene oder von Alk-1-enen mit anderen vinylischen Comonomeren, wie etwa Styrol, verstanden werden sollen. Besonders geeignet ist die erfindungsgemäße Katalysatorzubereitung in Verfahren zur Homopolymerisation von C_2- bis C_6-Alk-1-enen, insbesondere zur Polymerisation von Ethen oder Propen, vorzugsweise Ethen, sowie zur Copolymerisation von C_2- bis

C_8-Alk-1-enen. Vorzugsweise wird Ethen mit C_3- bis C_{20}-Alk-1-enen, insbesondere C_3- bis C_8-Alk-1-enen copolymerisiert. Ethen wird in der Regel als Hauptkomponente in diese Copolymere eingebaut. Es können sowohl binäre als auch höhere Copolymersysteme mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitungen lassen sich auch für die Herstellung geträgerter Katalysatorsysteme verwenden. Als Trägermaterialien kommen partikuläre Trägermaterialien in Frage. Exemplarisch seien als organische Trägermaterialien Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten und Poly-methyl-1-penten und Copolymere mit den diesen Polymeren zugrundeliegenden Monomeren, weiterhin Polyester, Polyamide, Polyvinylchlorid, Polyacrylate und -methacrylate und Polystyrol genannt. Bevorzugt sind jedoch anorganische Trägermaterialien wie poröse Oxide, z.B. SiO_2, Al_2O_3, MgO, ZrO_2, TiO_2, B_2O_3, CaO, ZnO. Auch Metallhalogenide wie $MgCl_2$ kommen als Träger in Betracht. Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten anorganischen Trägermaterialien eingesetzt werden. Die Trägermaterialien weisen vorzugsweise einen Teilchendurchmesser zwischen 1 und 300 µm auf, insbesondere von 30 bis 70 µm. Besonders bevorzugte Träger sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel $SiO_2 \cdot a$ Al_2O_3, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind also Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Alumosilikate bzw. Silikate vor der eigentlichen Trägerung bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 200°C und einem Unterdruck von etwa 1 mbar von physisorbiertem Wasser zu befreien. Dieser Prozeß ist im allgemeinen auch unter dem Begriff Calcinieren bekannt.

Das Trägermaterial wird üblicherweise unter Rühren zur erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitung gegeben. Nach einer Verweilzeit, die im Bereich von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden liegen kann, wird die flüssige Phase vorteilhafterweise im Vakuum entfernt. Man erhält aber auch bereits dann einen polymerisationsaktiven geträgerten Katalysator, wenn die flüssige Phase unmittelbar nach Zugabe des Trägermaterials der Suspension unter Rühren entzogen wird. Die beschriebenen geträgerten Katalysatorsysteme können für die Homo- und Copolymerisation von Alk-1-enen eingesetzt werden.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitung zur Polymerisation von Alk-1-enen weist verschiedene Vorteile auf: durch die Löslichkeit und Mischbarkeit mit aliphatischen Lösungs-

mitteln kann auf die Anwesenheit größerer Mengen aromatischer oder halogenierter Lösungsmittel verzichtet werden. Der Katalysatorkomplex ist dadurch stabiler und langlebiger. Es werden weniger Abbruchreaktionen und damit deutlich geringere Anteile wachsartiger Polymerer in den Polymerisaten beobachtet. Die erhaltenen Polymerisate zeichnen sich daher durch besonders gute Homogenität aus. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitungen bessere Produktivitäten als entsprechende Katalysatorzubereitungen auf Toluolbasis. Besondere Vorteile ergeben sich aufgrund der verbesserten Löslichkeit der erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitung vor allem auch unter den Reaktionsbedingungen der Hochdruckpolymerisation, wo insbesondere bei kontinuierlicher Prozeßführung eine verringerte Fehlerquote beobachtet wird.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Vorteile der Erfindung:

Beispiele:

A. Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitung:

Beispiel 1

Zu einer Lösung von Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid (nachfolgend bis(n-BuCp)$ZrCl_2$) (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung gab man 1-Octen (1 mol) und rührte weitere 15 min (Mischung A). Separat wurde N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)-borat (24 mmol) in 1 l Toluol suspendiert (Mischung B).

Danach wurde die Mischung A langsam zur Mischung B zudosiert und 15 min gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit 47 l Isododecan verdünnt. Man erhielt eine klare Katalysatorlösung (K-1), die direkt für Polymerisationsversuche verwendet werden konnte.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung gab man 1-Octen (1,5 mol) und rührte weitere 15 min (Mischung A). Separat wurde N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(penta-

fluorophenyl)-
borat (24 mmol) in 1 l Toluol suspendiert (Mischung B).

Danach wurde die Mischung A langsam zur Mischung B zudosiert und 15 min gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit 47 l Isododecan verdünnt. Man erhielt eine klare Katalysatorlösung (K-2), die direkt für Polymerisationsversuche verwendet werden konnte.

Beispiel 3

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung gab man 1-Octen (2 mol) und rührte weitere 15 min (Mischung A). Separat wurde N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)-borat (24 mmol) in 1 l Toluol suspendiert (Mischung B).

Danach wurde die Mischung A langsam zur Mischung B zudosiert und 15 min gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit 47 l Isododecan verdünnt. Man erhielt eine klare Katalysatorlösung (K-3), die direkt für Polymerisationsversuche verwendet werden konnte.

Beispiel 4

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung gab man 1-Octen (1,5 mol) und rührte weitere 15 min (Mischung A). Separat wurde N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)-borat (24 mmol) in 1 l Toluol suspendiert (Mischung B).

Danach wurde die Mischung A langsam zur Mischung B zudosiert und 3 h gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit 47 l Isododecan verdünnt. Man erhielt eine klare Katalysatorlösung (K-4), die direkt für Polymerisationsversuche verwendet werden konnte.

Beispiel 5

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung gab man 1-Octen (20 mmol) und rührte weitere 15 min (Mischung A). Separat wurde N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)-
borat (24 mmol) in 1 l Toluol suspendiert (Mischung B).

Danach wurde die Mischung A langsam zur Mischung B zudosiert und 15 min gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit 47 l Isododecan verdünnt. Man erhielt eine klare Katalysatorlösung (K-5), die direkt für Polymerisationsversuche verwendet werden konnte.

Beispiel 6

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung gab man 1-Octen (20 mol) und rührte weitere 15 min (Mischung A). Separat wurde N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)-borat (24 mmol) in 1 l Toluol suspendiert (Mischung B).

Danach wurde die Mischung A langsam zur Mischung B zudosiert und 15 min gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit 47 l Isododecan verdünnt. Man erhielt eine klare Katalysatorlösung (K-6), die direkt für Polymerisationsversuche verwendet werden konnte.

B. Herstellung nicht erfindungsgemäßer Vergleichskatalystorzubereitungen:

Beispiel V-1

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 24 mmol N,N-dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)-borat zugegeben und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wurde mit 48 l Toluol verdünnt. Die gebildete Katalysatorzubereitung (K-V1) wurde in der Polymerisation eingesetzt.

Beispiel V-2

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 24 mmol N,N-dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)-borat zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit 48 l Toluol verdünnt. Die gebildete Katalysatorzubereitung (K-V2) wurde in der Polymerisation eingesetzt.

Beispiel V-3

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 24 mmol N,N-dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)-borat zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit 48 l Isodekan verdünnt, der gebildete Niederschlag durch Dekantierung getrennt und die erhaltene Lösung (K-V3) in der Polymerisation eingesetzt.

Beispiel V-4

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 24 mmol N,N-dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)-borat zugegeben und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung gab man 40 mmol 1-Octen und rührte weitere 15 min. Die entstandene Lösung wurde mit 2 l Isododecan verdünnt, der gebildete Niederschlag durch Dekantierung getrennt und der Überstand mit 46 l Isododecan verdünnt. Die erhaltene Katalysatorzubereitung (K-V4) wurde in der Polymerisation eingesetzt.

Beispiel V-5

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 24 mmol N,N-dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)-borat zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung gab man 40 mmol 1-Octen und rührte weitere 15 min. Die entstandene Lösung wurde mit 2 l Isododecan verdünnt, der gebildete Niederschlag durch Dekantierung getrennt und der Überstand mit 46 l Isododecan verdünnt. Die erhaltene Katalysatorzubereitung (K-V5) wurde in der Polymerisation eingesetzt.

Beispiel V-6

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Isododekan wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 24 mmol N,N-dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)-borat zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Mischung gab man 40 mmol 1-Octen und rührte weitere 15 min. Die entstandene Lösung wurde mit 2 l Isododecan verdünnt, der gebildete Niederschlag durch Dekantierung getrennt und der Überstand mit 46 l Isododecan verdünnt. Die erhaltene Katalysatorzubereitung (K-V6) wurde in der Polymerisation eingesetzt.

Beispiel V-7

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l Toluol wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 24 mmol N,N-dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)-borat zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Mischung gab man 40 mmol 1-Octen und rührte weitere 15 min. Die entstandene Mischung wurde mit 2 l 1-Octen verdünnt, der gebildete Niederschlag durch Dekantierung getrennt und der Überstand mit 46 l 1-Octen verdünnt.Die Lösung war instabil. Bereits nach kurzer Zeit bildete sich ein Niederschlag (Niederschlaganalyse s. Tabelle, Bsp. V-17).

Beispiel V-8

Zu einer Lösung von bis(n-BuCp)$ZrCl_2$ (20 mmol) in 2 l 1-Octen wurden 200 mmol Triisobutylaluminium (TIBA) (2 M Lösung in Heptan) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 24 mmol N,N-dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)-borat zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit 48 l 1-Octen verdünnt. Die erhaltene Katalysatorzubereitung (K-V8) wurde in der Polymerisation eingesetzt.

C. Polymerisationsversuche

Allgemeine Versuchsbedingungen

Lösungspolymerisation (diskontinuierlich)

Zu wasserfreiem Toluol (120 ml) gab man die Katalysatorzubereitung mit einem Gehalt von 2,5 mmol an Katalysatorkomplex und leitete Ethylen mit einem Durchsatz von 40 l/h drucklos durch das Reaktionsmedium. Die Lösung wurde bei 50°C thermostatisiert. Die Polymerisation wurde durch Zugabe eines Salzsäure/Methanol-Gemisches abgebrochen, das gebildete Polymer abfiltriert, mit Toluol und Methanol gewaschen und 6 h bei 90°C getrocknet. Poly-

merisationsergebnisse und -bedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Polymerisation im Hochdruckrohrreaktor (kontinuierlich)

In einem Hochdruckrohrreaktor mit einem L/D-Verhältnis von 1333 wurden bei 210 bzw. 230°C und 1700 bar Polymerisationen durchgeführt. Die Katalysatorzubereitung wurde am Anfang des Reaktors in einer Konzentration von 7,59 x 10^{-2} mmol (nicht erfindungsgemäße Vergleichsversuche) bzw. 6,1 x 10^{-2} mmol Katalysatorkomplex/mol Alk-1-en (erfindungsgemäße Versuche) zudosiert. In den Beispielen 7 bis 14 wurde nur Ethylen eingespeist, in Beispiel 15 wurde als Comonomer 1-Hexen in einem molaren Comonomerverhältnis Ethylen/Hexen von 56 zudosiert. In Beispiel 14 wurde Wasserstoff als Regler eingesetzt.

Tabelle: Ergebnisse der Polymerisationsversuche

Bsp.	Katalysator	Verfahren[a)]	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Katalysator-produktivität kg Polymer/ g Metallocen (I)	MFI (190°C/2,16kg) [g/10 min]	M_w/M_n	grad (T)[b)] [°C/m]
V-9	K-V1	D, K			0	-	-	-
V-10	K-V2	D	50	45	0,70	3,4	-	-
V-11	K-V2	K	210		73,50	43,0	2,6	1,4
V-12	K-V3	D, K			0	-	-	
V-13	K-V4	D, K			0	-	-	
V-14	K-V5	D	50	45	0,78	2,9	-	
V-15	K-V5	K	210		153,00	15,0	2,2	3,2
V-16	K-V6	D, K			0	-	-	
V-17	K-V7				2,34[c)]		3,62	
V-18	K-V8	D	50	45	0	-	-	

Fortsetzung der Tabelle: Ergebnisse der Polymerisationsversuche

Bsp.	Katalysator	Verfahren[a)]	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Katalysator-produktivität kg Polymer/ g Metallocen (I)	MFI (190°C/2,16kg) [g/10 min]	M_w/M_n	grad (T)[b)] [°C/m]
B-7	K-1	D	50	15	0,82			
B-8	K-2	D	50	15	1,02			
B-9	K-3	D	50	15	0,97			
B-10	K-4	D	50	15	0,99			
B-11	K-5	D	50	15	sehr schwach			
B-12	K-6	D	50	15	sehr schwach			
B-13	K-2	K	230		167,5	10,0	2,0	8,5
B-14	K-2	K	230		180,1	300[d)]	2,6	9,0
B-15	K-2	K	230		155,2	18,0	2,2	7,7

a) D - diskontinuierlich
K - kontinuierlich

b) Temperaturanstieg am Anfang des Hochdruckrohrreaktors
grad (T) = $(T_{l=10} - T_{l=0}) / 10$; [°C/m]

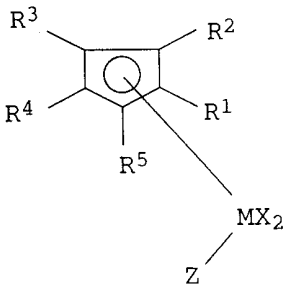
c) gummiartiges, amorphes Polymer

d) Viskosität in cSt (bestimmt nach DIN 51562 bei 140°C)

Patentansprüche

1. Für die (Co)polymerisation von Alk-1-enen geeignete Katalysatorzubereitung, erhältlich durch

a) Mischen eines Metallocenkomplexes der allgemeinen Formel (I)



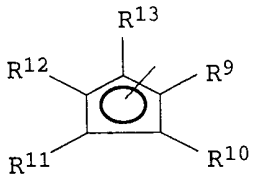
(I),

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M	Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal
X	Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^6$ oder $-NR^6R^7$,

wobei

R^6 und R^7	C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,
R^1 bis R^5	Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1- bis C_{10}-Alkyl als Substituent tragen kann, C_6- bis C_{15}-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^8)_3$ mit
R^8	C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl oder C_6- bis C_{15}-Aryl,

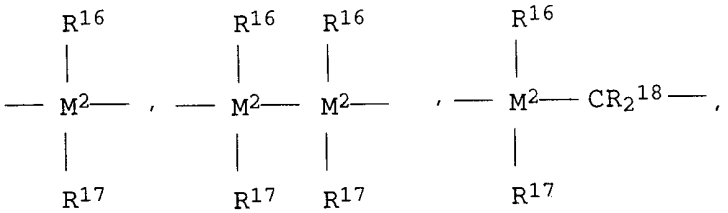
Z für X oder  steht,

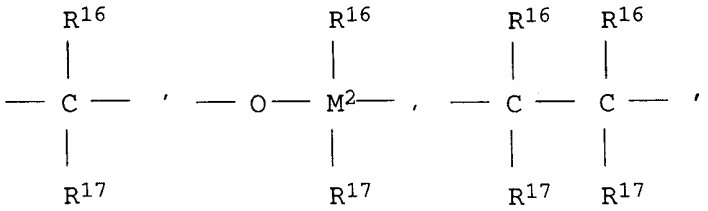
wobei die Reste

R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1- bis C_{10}-Alkyl als Substituent tragen kann, C_6- bis C_{15}-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{14})_3$ mit

R^{14} C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl oder C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15}-A-$ bilden, in der

R^{15} 



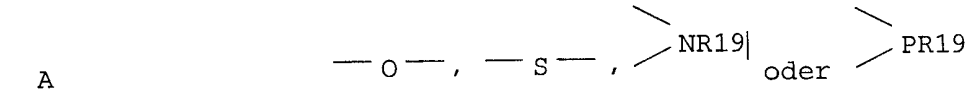
= BR^{16}, = AlR^{16}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2, = NR^{16}, = CO, = PR^{16} oder = $P(O)R^{16}$ ist,

wobei

R^{16}, R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10}-Alkylgruppe, eine C_1-C_{10}-Fluor-

alkylgruppe, eine C_6-C_{10}-Fluoraryl-gruppe, eine C_6-C_{10}-Arylgruppe, eine C_1-C_{10}-Alkoxygruppe, eine C_2-C_{10}-Alkenyl-gruppe, eine C_7-C_{40}-Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40}-Arylalkenylgruppe oder eine C_7-C_{40}-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

M^2 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A  bedeuten, mit

R^{19} C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{20})_3$,

R^{20} Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, das seinerseits mit C_1- bis C_4-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl

oder wobei die Reste R^4 und R^{12} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15}-$ bilden,

mit einem C_3- bis C_{20}-Alk-1-en in einem inerten Lösungsmittel, wobei das molare Verhältnis von Metallocenkomplex zu Alk-1-en im Bereich von 1:0,1 bis 1:100 liegt,

b) kontrollierte Umsetzung der Mischung nach a) mit einer metalloceniumionenbildenden Verbindung (II) und

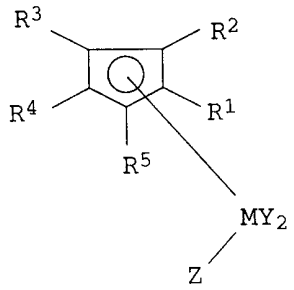
c) Verdünnen der Mischung nach b) mit einem inerten unpolaren, im wesentlichen aliphatischen Lösungsmittel sowie gegebenenfalls

d) Aufbringen der Katalysatorzubereitung nach c) auf ein partikuläres Trägermaterial.

2. Katalysatorzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) als inertes Lösungsmittel aromatische oder halogenierte Kohlenwasserstoffe verwendet.

3. Katalysatorzubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung gemäß a) langsam zu einer Lösung oder Suspension der metalloceniumionenbildenden Verbindung (II) gibt.

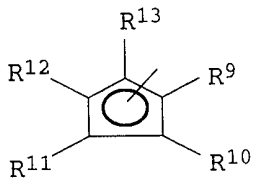
4. Katalysatorzubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallocenverbindung (I) in-situ durch Umsetzung einer Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (V)



(V),

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M	Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal
R^1 bis R^5	Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1- bis C_{10}-Alkyl als Substituent tragen kann, C_6- bis C_{15}-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^8)_3$ mit
R^8	C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl oder C_6- bis C_{15}-Aryl,

Z für X oder 

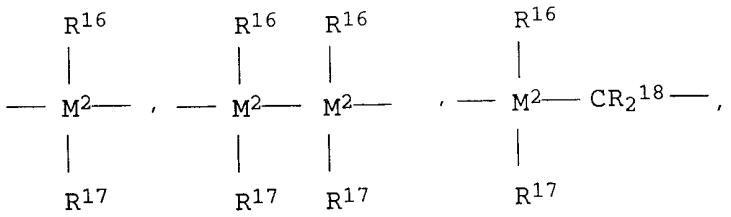
steht,

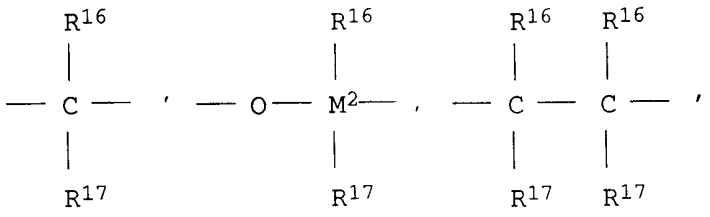
wobei die Reste

R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1- bis C_{10}-Alkyl als Substituent tragen kann, C_6- bis C_{15}-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C Atome aufweisende, gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{14})_3$ mit

R^{14} C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl oder C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung -R^{15}-A- bilden, in der

R^{15} 



= BR^{16}, = AlR^{16}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2, = NR^{16}, = CO, = PR^{16} oder = $P(O)R^{16}$ ist,

wobei

R^{16}, R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10}-Alkylgruppe, eine C_1-C_{10}-Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{10}-Fluorarylgruppe, eine C_6-C_{10}-Arylgruppe, eine C_1-C_{10}-Alkoxygruppe, eine C_2-C_{10}-Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40}-Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40}-Arylalkenylgruppe oder eine C_7-C_{40}-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring

bilden, und

M^2 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A $-O-$, $-S-$, $>NR^{19}$ oder $>PR^{19}$ bedeuten, mit

R^{19} C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{20})_3$,

R^{20} Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, das seinerseits mit C_1- bis C_4-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl

oder wobei die Reste R^4 und R^{12} gemeinsam eine Gruppierung -R^{15}- bilden, und

Y Fluor, Chlor, Brom oder Jod

mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel VI

$$M^4(T^1)_o(T^2)_p(T^3)_q \qquad (VI),$$

in der

M^4 ein Metall der I., II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

T^1 Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

T^2 und T^3 Wasserstoff, Halogen, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder Alkoxy,

o eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

p und q ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe o+p+q der Wertigkeit von M^4 entspricht,

erzeugt und die erhaltene Mischung ohne Aufreinigung weiter gemäß den Schritten a) bis c) oder gegebenenfalls d) umsetzt.

5. Katalysatorzubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als metalloceniumionenbildende Verbindung (II) starke neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönstedt-Säuren als Kation einsetzt.

6. Katalysatorzubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als metalloceniumionenbildende Verbindung (II) Tetrakispentafluorphenylborat verwendet.

7. Verfahren zur Herstellung einer für die (Co)polymerisation von Alk-1-enen geeigneten Katalysatorzubereitung, wobei die Verfahrensschritte den in Anspruch 1 genannten Schritten a) bis c) oder gegebenenfalls d) entsprechen.

8. Verfahren zur Herstellung von (Co)polymeren aus C_2- bis C_{20}-Alk-1-enen, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)polymerisation in Gegenwart einer Katalysatorzubereitung gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die (Co)polymerisation in Lösung durchführt.

10. Verwendung einer Katalysatorzubereitung gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Polymerisation von C_2- bis C_{20}-Alk-1-enen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ernational Application No
PCT/EP 98/05274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F4/629 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 741 146 A (ENICHEM SPA) 6 November 1996 see claims 1,6,12 see example 1 ---	1
A	EP 0 675 138 A (IDEMITSU KOSAN CO) 4 October 1995 see example 3 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 December 1998	30/12/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fischer, B

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No
PCT/EP 98/05274

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0741146 A	06-11-1996	IT MI950896 A	05-11-1996
		JP 9143219 A	03-06-1997
EP 0675138 A	04-10-1995	JP 7002917 A	06-01-1995
		WO 9414859 A	07-07-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rnationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05274

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F4/629 C08F10/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 741 146 A (ENICHEM SPA) 6. November 1996 siehe Ansprüche 1,6,12 siehe Beispiel 1 ---	1
A	EP 0 675 138 A (IDEMITSU KOSAN CO) 4. Oktober 1995 siehe Beispiel 3 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. Dezember 1998	30/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fischer, B

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05274

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0741146 A	06-11-1996	IT MI950896 A	05-11-1996
		JP 9143219 A	03-06-1997
EP 0675138 A	04-10-1995	JP 7002917 A	06-01-1995
		WO 9414859 A	07-07-1995