

  
**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08F 10/06, 4/642</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/42497</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00958</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1999 (13.02.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 06 918.9 19. Februar 1998 (19.02.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖRES, Markus [DE/DE]; Im Bubenhain 3, D-65760 Eschborn (DE). BINGEL, Carsten [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 13-15, D-65830 Kriftel (DE). FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 97, D-60529 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Aventis Research &amp; Technologies GmbH &amp; Co. KG, Patent- und Lizenzabteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: CATALYST SYSTEM, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS</p> <p>(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a catalyst system including at least one support, a cocatalyst and a metallocene, a method for the production of said system and its use in the polymerization of olefins. The ratio of rac-isomer to meso-isomer of the metallocene ranges between 1:10 and 2:1.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem, das mindestens einen Träger, einen Cokatalysator und einen Metallocen enthält ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Polymerisation von Olefinen, bei welchem das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens zwischen 1:10 und 2:1 liegt.</p>		

**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	Aserbajdschan	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	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

Katalysatorsystem, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Polymerisation von Olefinen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Polymerisation von Olefinen.

10

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokatalysator-Komponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung sind bekannt. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger Molmassenverteilung.

15

20

Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Industriell in den modernen Polymerisationsverfahren in flüssigem Monomer oder in der Gasphase sind solche homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.

25

Zur Vermeidung der Belagbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

30

Aus EP-A-0,576,970 sind Metallocene und entsprechende geträgerte Katalysatorsysteme bekannt.

35

Hochaktive geträgerte Katalysatorsysteme zur Darstellung von technisch relevanten Polyolefinen mit hoher Taktizität und hohem Schmelzpunkt, insbesondere von Polypropylenen, enthalten ansa-Metallocene in racemischer bzw. pseudo-racemischer Form und sind beispielsweise aus EP-A-0,530,647; EP-A-0,576,970 und EP-A-0,653,433 bekannt.

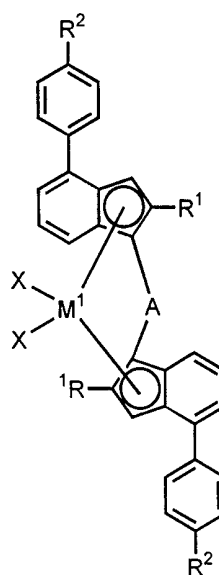
Ansa-Metallocene fallen in der Synthese als Isomerengemische (rac-Form und meso-Form bzw. pseudo-rac-/pseudo-meso-Form) an, so daß ein zusätzlicher und aufwendiger Verfahrensschritt zur Trennung von rac- und meso-Form (bzw. der pseudo-Formen) notwendig ist. Eine Definition der Begriffe rac- bzw. Meso-Form ist  
 5 Brinzinger et al., Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) Seite 233 und  
 Schlögl, Top. Stereochem., 1 (1967) Seite 39 ff. Zu entnehmen.

Es bestand somit die Aufgabe, ein kostengünstiges, hochaktives Katalysatorsystem zur Herstellung von Polyolefinen mit hoher Taktizität und hohem Schmelzpunkt,  
 10 insbesondere von Polypropylenen, zu finden sowie ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung eines solchen Katalysatorsystems, das keine zusätzliche Trennung von rac- und meso-Form der enthaltenen Metallocenkomponenten erfordert.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch ein geträgertes Katalysatorsystem, das mindestens ein speziell substituiertes Metallocen als rac-meso-Isomerengemisch, mindestens einen Cokatalysator, mindestens einen inertisierten Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente enthält, die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst wird.  
 20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysatorsystem enthaltend

- a) mindestens einen Träger,
- b) mindestens einen Cokatalysator,
- c) ein rac-meso-Isomerengemisch mindestens eines Metallocens der Formel (I)



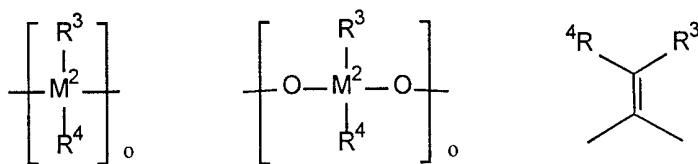
(I)

25

worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie beispielsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und Hexyl, eine C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe, mit der Einschränkung, daß R<sup>1</sup> nicht Methyl ist, wenn R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff ist, M<sup>1</sup> ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente ist, wie beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium, ist,

A eine Verbrückung der Formel



oder =BR<sup>3</sup>, AIR<sup>3</sup>, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, =NR<sup>3</sup>, =PR<sup>3</sup>, =P(O)R<sup>3</sup>, o-Phenylene, 2,2'-Biphenylene ist,

worin

M<sup>2</sup> Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Stickstoff oder Phosphor ist, bevorzugt Kohlenstoff, Silizium oder Germanium, insbesondere Kohlenstoff oder Silizium,

o gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein

Wasserstoffatom, Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkyl, insbesondere eine Methylgruppe, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl, insbesondere eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkenyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)-Arylalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkylaryl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Fluoralkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Halogenaryl, (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylsilyl- wie beispielsweise

Trimethylsilyl, Triethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Arylsilyl- wie beispielsweise Triphenylsilyl, oder C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylarylsilyl- wie beispielsweise Dimethylphenylsilyl, Diphenylsilyl oder Diphenyl-tert.-butylsilyl bedeuten und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, und

A bevorzugt für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, Tetramethylethyliden, Isopropyliden, Phenylmethylmethyliden, Diphenylmethyliden, besonders bevorzugt Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl oder Ethyliden, steht,

X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, eine Hydroxylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryloxygruppe, eine Benzylgruppe, eine NR<sup>5</sup><sub>2</sub>-Gruppe, wobei R<sup>5</sup> gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methyl und/oder Ethyl, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe, eine (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppe steht, bevorzugt ein Chloratom, ein Fluoratom, eine Methylgruppe, eine Benzylgruppe, eine NMe<sub>2</sub>-Gruppe, besonders bevorzugt ein Chloratom oder eine Methylgruppe, steht, wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (I) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:10 und 2:1, bevorzugt zwischen 1:2 und 3:2, liegt.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Metallocen der Formel (I) um die Verbindungen::

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
5 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
10 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
15 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
20 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
25 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
30 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl  
35 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid  
Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl

Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl

Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)

15 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

Phenylphoshandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Phenylphoshandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Phenylphoshandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

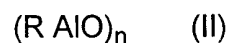
Das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer der Metallocenkomponente der Formel (I) liegt im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:10 und 2:1, bevorzugt zwischen 1:2 und 3:2.

25 Die Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel (I) sind z.B. in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63 - 67 und in den dort zitierten Dokumenten eingehend beschrieben.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen Cokatalysator.

30 Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

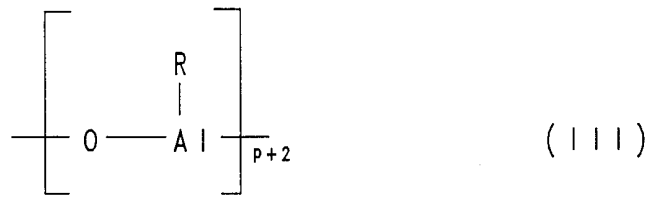
35 Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



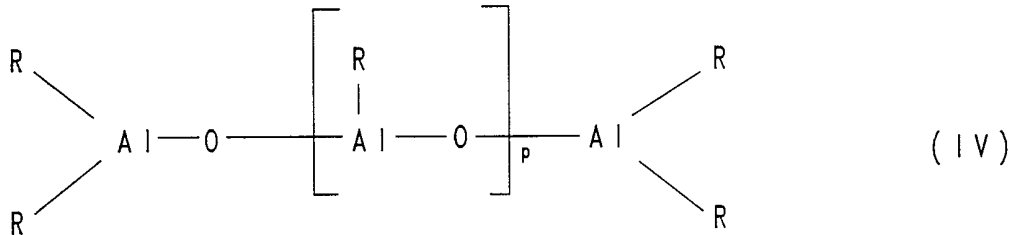
verwendet.



Weitere geeignete Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel (III)

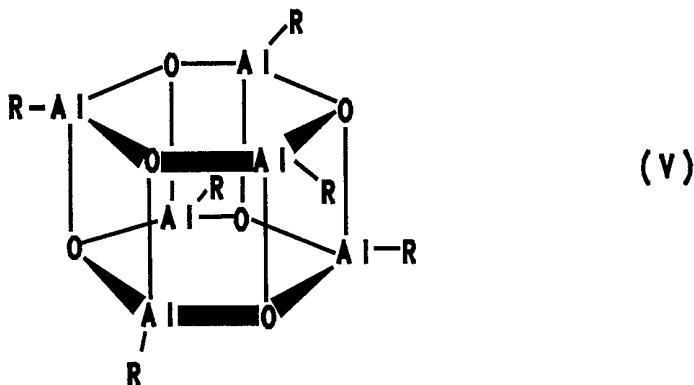


oder linear wie in Formel (IV)



5

oder vom Cluster-Typ wie in Formel (V)



sein. Derartige Aluminoxane werden beispielsweise in JACS 117 (1995), 6465-74,  
Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrieben.

10

Die Reste R in den Formeln (II), (III), (IV) und (V) können gleich oder verschieden  
sein und eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine  
C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2  
bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

15

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl  
oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

5 Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol)  
10 umgesetzt wird.

Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ( $\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$ ) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-0,302,424).

15

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

20

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl,  
25 Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5 Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

30

Beispiele für Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran,  
30 Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(toly)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

35

Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  oder  $\text{ClO}_4^-$ .

Als kationisches Gegenion werden Lewis-Basen wie z.B. Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyl-diphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, 5 Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen sind

Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,

Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,

10 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,

Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,

Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,

Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,

Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,

15 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,

Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,

N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,

N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,

N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,

20 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,

Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

25 Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,

30 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,

Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder

Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.

Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder

N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

35 Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie z.B.

7,8-Dicarbaundecaboran(13),

Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,

5 Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbaboran,

Tri(butyl)ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,

4-Carbaboran(14)Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,

Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,

Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,

10 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,

Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,

Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,

Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,

Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobaltate(III),

15 Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferrat(III)

von Bedeutung.

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein  
20 poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2,3,4,5,13,14,15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide  
25 umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oder B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um nur einige zu nennen.

30 Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von  
35 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß hergestellt, indem mindestens ein speziell substituiertes Metallocen als rac-meso-Isomeregemisch, mindestens ein Cokatalysator und mindestens ein inertisierter Träger gemischt werden.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der oben beschriebenen Metallocen-Komponenten in einem geeigneten Lösemittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

Ein Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

- a) Herstellung einer Metallocen/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Löse- oder Suspensionsmittel, wobei die Metallocen-Komponente eine der zuvor beschriebenen Strukturen besitzt.
- b) Aufbringen der Metallocen/Cokatalysatormischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger
- c) Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung
- d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.

Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der Metallocen/Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen-

und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösemittel löslich ist. Beispiele für geeignete Lösemittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30 % ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 %igen Lösungen ist aber auch möglich.

Zur Voraktivierung wird das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Voraktivierungszeit beträgt 1 Minute bis 200 Stunden.

Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (25 °C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 50 und 100 °C.

Die voraktivierte Lösung bzw. das Metallocen/Cokatalysator-Gemisch wird anschließend mit einem inerten Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösemittel vorliegt, vereinigt. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Die voraktivierte Metallocen-Cokatalysator-Lösung bzw. das Metallocen-Cokatalysatorgemisch kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.

Das Volumen der voraktivierten Lösung bzw. des Metallocen-Cokatalysatorgemisches kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.

Die Temperatur, bei der die voraktivierte Lösung bzw. das Metallocen-Cokatalysatorgemisch mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0 und 100 °C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.

5

Anschließend wird das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des  
10 Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 und 60 °C erfordert. Das freie Lösemittel ist der sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung.  
15 Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist. Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend  
20 kann das geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in  
25 einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben. Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins  
30 (beispielsweise Styrol oder Phenyldimethylvinylsilan) als aktivitätssteigernde Komponente oder beispielsweise eines Antistatikums (wie in der U.S.-amerikanische Patentanmeldung Serial No. 08/365280 beschrieben) zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocenkomponente Verbindung (I) beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 bis  
35 20 : 1.



Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel (I). Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R_m-CH=CH-R_n$  polymerisiert, worin  $R_m$  und  $R_n$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und  $R_m$  und  $R_n$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylbornen, Norbornadien, Ethylbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder Ethylbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von

Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich,  
5 Wasserstoff zugegeben.

Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

10 Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polymere zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

15 Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem werden Polymere, wie Polypropylen mit außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten.

20 Besonders charakteristisch für die Stereo- und Regiospezifität von Polymeren, insbesondere von Polypropylen, ist die Triaden-Taktizität (TT) und der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI), die sich aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ermitteln lassen.

25 Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden in einem Gemisch aus Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan- $\text{d}_2$  bei erhöhter Temperatur (365 K) gemessen. Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der gemessenen Polypropylen-Proben werden auf das Resonanzsignal von Tetrachlorethan- $\text{d}_2$  ( $\delta = 73.81$  ppm) geeicht.

30 Zur Bestimmung der Triaden-Taktizität des Polypropylens werden die Methyl-Resonanzsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwischen 23 und 16 ppm betrachtet; vgl. J. C. Randall, Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York 1978; A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, Macromolecules 8 (1975), 687-689; H. N. Cheng, J. A. Ewen, Makromol. Chem. 190 (1989), 1931-1943. Drei aufeinander folgende 1-2-insertierte  
35 Propeneinheiten, deren Methylgruppen in der "Fischer-Projektion" auf der gleichen Seite angeordnet sind, bezeichnet man als mm - Triade ( $\delta = 21.0$  ppm bis 22.0 ppm). Zeigt nur die zweite Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten

zur anderen Seite, spricht man von einer rr-Triade ( $\delta = 19.5$  ppm bis 20.3 ppm) und zeigt nur die dritte Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur

anderen Seite, von einer mr-Triade ( $\delta = 20.3$  ppm bis 21.0 ppm). Die

Triaden-Taktizität berechnet man nach folgender Formel:

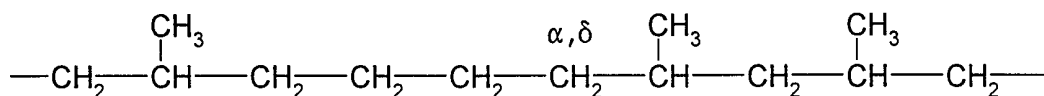
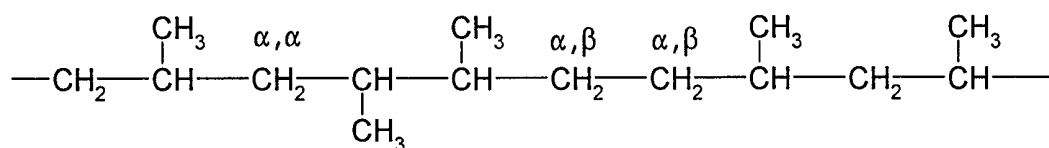
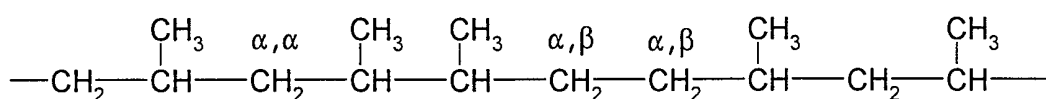
5

Wird eine Propeneinheit invers in die wachsende Polymerkette inseriert, spricht man von einer 2-1-Insertion; vgl. T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N.

Kashiwa, Polymer 30, (1989), 1350-56. Folgende verschiedene strukturelle

10

Anordnungen sind möglich:



Der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI) kann nach folgender Formel berechnet werden:

15

$$\text{RI (\%)} = 0.5 \text{I}_{a,\beta} (\text{I}_{a,a} + \text{I}_{a,\beta} + \text{I}_{a,d}) \cdot 100,$$

wobei

$\text{I}_{a,a}$  die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei  $\delta = 41.84, 42.92$  und  $46.22$  ppm,

20

$\text{I}_{a,\beta}$  die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei  $\delta = 30.13, 32.12, 35.11$  und  $35.57$  ppm

sowie

$\text{I}_{a,d}$  die Intensität des Resonanzsignals bei  $\delta = 37.08$  ppm bedeuten.

25

Das isotaktische Polypropylen, das mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten  $RI < 0.5\%$  bei einer Triaden-Taktizität  $TT > 98.0\%$  und einen Schmelzpunkt  $> 153^\circ\text{C}$  aus, wobei  $M_w/M_n$  des erfindungsgemäßen Polypropylens zwischen 2.5 und 3.5 liegt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Copolymere zeichnen sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich höhere Molmasse aus. Gleichzeitig sind solche Copolymere durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Beispiel 1: Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso-Verhältnis 1:6)

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

62 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso 1:6; 0.092 mmol) wurden mit 4,3 ml 30%iger MAO-Lösung (20 mmol) in Toluol und weiteren 1,9 ml Toluol vermischt und lichtgeschützt 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 4 g  $\text{SiO}_2$  unter Rühren zugegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 Minuten nachgerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde ein frei fließendes Pulver erhalten.

Polymerisation

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Es wurden dann 0,5 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol verdünnt mit 30 cm<sup>3</sup> Exxsol

in den Reaktor gegeben und der Ansatz 15 Minuten bei 30°C gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension aus 2 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 60°C aufgeheizt (4°C/Minute) und das Polymerisationssystem 1 Stunde durch  
5 Kühlung auf 60°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es wurden 2,0 kg Polypropylen-Pulver erhalten. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 1000 g PP/(g Kat x h).

10 Beispiel 2: Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso-Verhältnis 1:2)

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems

Aus 65 mg Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso 1:2; 0.091 mmol) wurde analog Beispiel 1 das entsprechende geträgerte  
15 Katalysatorsystem hergestellt.

Polymerisation

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Es wurden 2,4 kg Polypropylen-Pulver erhalten. Die Katalysatoraktivität betrug 1200 g PP/(g Kat x h).

20 Beispiel 3: Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso-Verhältnis 1:1)

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems

Aus 70 mg Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-  
25 indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso 1:1; 0.091 mmol) wurde analog Beispiel 1 das entsprechende geträgerte Katalysatorsystem hergestellt.

Polymerisation

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Es wurden 3,0 kg Polypropylen-Pulver  
30 erhalten. Die Katalysatoraktivität betrug 1500 g PP/(g Kat x h).

Beispiel 4: Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso-Verhältnis 2:3)

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems

Aus 60 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-  
35 indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso 2:3; 0.091 mmol) wurde analog Beispiel 1 das entsprechende geträgerte Katalysatorsystem hergestellt.

### Polymerisation

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Es wurden 2,2 kg Polypropylen-Pulver erhalten. Die Katalysatoraktivität betrug 1100 g PP/(g Kat x h).

5

Beispiel 5: Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid (rac/meso-Verhältnis 1:1)

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems

10

Aus 71 mg Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-dichlorid (rac/meso 1:1; 0.091 mmol) wurde analog Beispiel 1 das entsprechende geträgerte Katalysatorsystem hergestellt.

### Polymerisation

15

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Es wurden 5.2 kg Polypropylen-Pulver erhalten. Die Katalysatoraktivität betrug 2600 g PP/(g Kat x h).

### Vergleichsbeispiel:

rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems

20

Aus 57 mg rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid (0.091 mmol) wurde analog Beispiel 1 das entsprechende geträgerte Katalysatorsystem hergestellt.

### Polymerisation

25

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Es wurden 2,4 kg Polypropylen-Pulver erhalten. Die Katalysatoraktivität betrug 1200 g PP/(g Kat x h).

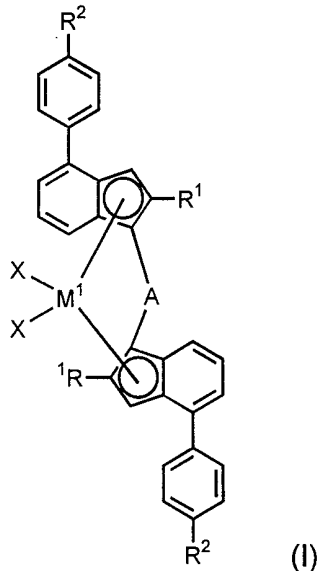
Die Polymerisationsergebnisse aus den Beispielen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I:

Beispiel	rac/meso	Gehalt rac-Form	Ausbeute [kg PP]	Aktivität [kg PP/g Kat/h]	Smp. [°C]
1	1 : 6	14.2%	2,0	1,0	155
2	1 : 2	33.3%	2,4	1,2	156
3	1 : 1	50%	3,0	1,5	156
4	2 : 3	40%	2,2	1,1	154
5	1 : 1	50%	5,2	2,6	156
Vergleich	rac	100%	2,4	1,2	150

## Patentansprüche

1. Katalysatorsystem enthaltend
- a) mindestens einen Träger,
- 5 b) mindestens einen Cokatalysator,
- c) ein rac-meso-Isomerengemisch mindestens eines Metallocens der Formel (I)

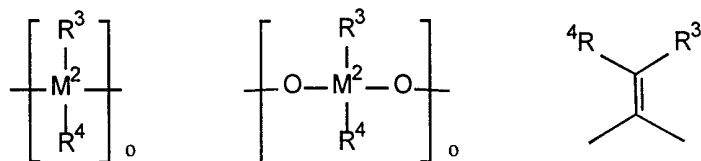


worin

10  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffgruppe, mit der Einschränkung, daß  $R^1$  nicht Methyl ist, wenn  $R^2$  gleich Wasserstoff ist,

$M^1$  ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente ist,

A eine Verbrückung der Formel



15 oder  $=BR^3$ ,  $AlR^3$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $=NR^3$ ,  $=PR^3$ ,  $=P(O)R^3$ , o-Phenylene, 2,2'-Biphenylene ist,

worin

20  $M^2$  Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Stickstoff oder Phosphor ist,

o gleich 1, 2, 3 oder 4 ist,

$R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein

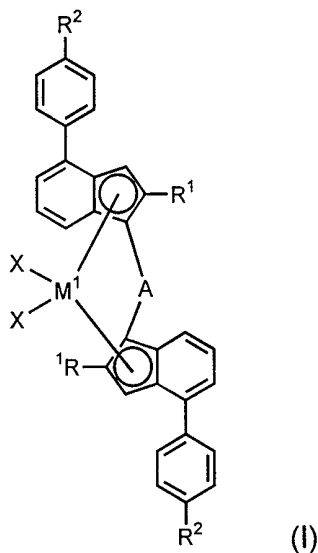
Wasserstoffatom, Halogen, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten und  $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden



können, und

X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryloxygruppe, eine Benzylgruppe, eine NR<sup>5</sup><sub>2</sub>-Gruppe, wobei R<sup>5</sup> gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe, eine (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppe steht, wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (I) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:10 und 2:1 liegt.

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I)



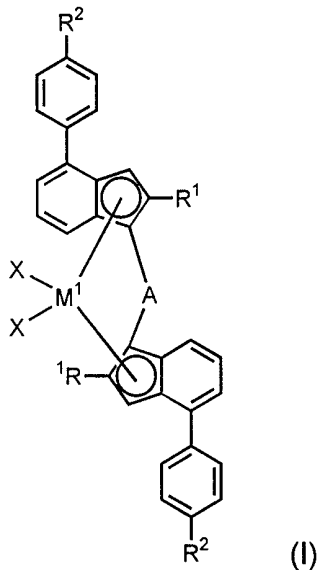
worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe, mit der Einschränkung, daß R<sup>1</sup> nicht Methyl ist, wenn R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff ist, M<sup>1</sup> ein Übergangsmetall wie Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, ist, A für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, Tetramethylethyliden, Isopropyliden, Phenylmethylmethyliden oder Diphenylmethyliden, steht, X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, Fluor, Chlor, Brom oder Iod, eine Hydroxylgruppe, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Methoxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, eine NR<sup>5</sup><sub>2</sub>-Gruppe, wobei R<sup>5</sup> gleich oder verschieden Methyl und/oder

Ethyl, ein Chloratom, ein Fluoratom, steht,  
wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der  
Formel (I) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:2 und 3:2  
liegt.

5

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Verbindung der Formel (I)



worin

10

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und Hexyl bedeuten, mit der Einschränkung, daß  $R^1$  nicht Methyl ist, wenn  $R^2$  gleich Wasserstoff ist,

$M^1$  für Zirkonium, steht,

15

A für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl oder Ethyliden, steht,  
X gleich oder verschieden für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, eine Hydroxylgruppe, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Methoxy, Ethoxy oder tert.-Butoxy, steht,

20

wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (I) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:2 und 3:2 liegt.

25

4. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel (I)  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
25 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
30 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
35 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-  
5 indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
15 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
20 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-  
25 indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid),  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdimethyl,  
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-  
30 indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid,  
Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid,  
35 Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,

- Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid,  
Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl,  
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl,  
Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl,  
5 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl,  
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl,  
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid),  
10 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid),  
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid),  
Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid,  
Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
15 Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-  
indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid,  
eingesetzt wird.
- 20 5. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß als Cokatalysator eine Verbindung vom Typ eines  
Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die  
durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung  
überführt, eingesetzt wird.
- 25 6. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß als Träger ein organischer oder anorganischer, inerter  
Feststoff eingesetzt wird.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder  
mehrerer Olefine in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der  
Ansprüche 1 bis 6.
- 35 8. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur  
Herstellung von Polyolefinen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00958

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C08F10/06 C08F4/642

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.
P, X	EP 0 882 731 A (TARGOR GMBH) 9 December 1998 see claim 1	1-8
A	see example 34	1
X	& EP 0 584 609 A2 March 1994 ---	1-8
P, X	WO 98 40331 A (GOERES MARKUS ;TARGOR GMBH (DE); BINGEL CARSTEN (DE); FRAAIJE VOLK) 17 September 1998 see page 110 - page 112 examples 62,65,69,70 und 72 see page 87, line 4 - page 93, line 23 ---	1-8
A	EP 0 646 604 A (HOECHST AG) 5 April 1995 see page 3, line 50 see page 4, line 6 - line 7 see example 1 see claims 1,3,6 ---	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

31 May 1999

Date of mailing of the international search report

07/06/1999

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Gamb, V

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 99/00958

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 11775 A (HOECHST AG ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US); FRITZE CORNELIA (DE);) 3 April 1997 see page 9, line 5 see page 11, line 9 see example 1 see claims 1,4,5 -----	1
A	EP 0 629 632 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 21 December 1994 see page 10, line 24, 41, 48 and 55 see page 11, line 4 see example 1 see claims 1,4 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 99/00958

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0882731 A	09-12-1998	AT 177436 T	15-03-1999
		AU 4459193 A	17-02-1994
		CA 2104036 A	16-02-1994
		DE 59309424 D	15-04-1999
		EP 0584609 A	02-03-1994
		FI 933573 A	16-02-1994
		JP 6157662 A	07-06-1994
		US 5672668 A	30-09-1997
		US 5693836 A	02-12-1997
		ZA 9305924 A	11-02-1994
		-----	
WO 9840331 A	17-09-1998	DE 19713546 A	19-11-1998
		AU 6401098 A	29-09-1998
		AU 6727698 A	29-09-1998
		AU 7332398 A	29-09-1998
		WO 9840419 A	17-09-1998
		WO 9840416 A	17-09-1998
-----			
EP 0646604 A	05-04-1995	DE 4333569 A	06-04-1995
		AT 165844 T	15-05-1998
		CA 2133389 A	02-04-1995
		CN 1107859 A	06-09-1995
		DE 59405886 D	10-06-1998
		ES 2115125 T	16-06-1998
		FI 944528 A	02-04-1995
		JP 7149815 A	13-06-1995
		NO 943642 A	03-04-1995
-----			
WO 9711775 A	03-04-1997	CA 2241812 A	03-04-1997
		EP 0859800 A	26-08-1998
-----			
EP 0629632 A	21-12-1994	CA 2125247 A	08-12-1994
		CN 1103405 A	07-06-1995
		EP 0812854 A	17-12-1997
		JP 7286005 A	31-10-1995
		US 5658997 A	19-08-1997
		US 5705584 A	06-01-1998
		US 5629254 A	13-05-1997
		US 5723640 A	03-03-1998
		US 5710223 A	20-01-1998
		JP 8073532 A	19-03-1996
		JP 7149833 A	13-06-1995
		CA 2155016 A	01-06-1995
		CN 1116852 A	14-02-1996
		EP 0682042 A	15-11-1995
		WO 9514717 A	01-06-1995
		JP 7196734 A	01-08-1995
		US 5677408 A	14-10-1997



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00958

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C08F10/06 C08F4/642

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 <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 0 882 731 A (TARGOR GMBH) 9. Dezember 1998 siehe Anspruch 1	1-8
A	siehe Beispiel 34	1
X	& EP 0 584 609 A2. März 1994 ---	1-8
P, X	WO 98 40331 A (GOERES MARKUS ; TARGOR GMBH (DE); BINGEL CARSTEN (DE); FRAAIJE VOLK) 17. September 1998 siehe Seite 110 - Seite 112 Beispiele 62,65,69,70 und 72 siehe Seite 87, Zeile 4 - Seite 93, Zeile 23 --- -/--	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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

31. Mai 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 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

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamb, V

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Intern. .ales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00958

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 646 604 A (HOECHST AG) 5. April 1995                      siehe Seite 3, Zeile 50                      siehe Seite 4, Zeile 6 - Zeile 7                      siehe Beispiel 1                      siehe Ansprüche 1,3,6                      ----</p>	1
A	<p>WO 97 11775 A (HOECHST AG ;EXXON CHEMICAL                      PATENTS INC (US); FRITZE CORNELIA (DE);)                      3. April 1997                      siehe Seite 9, Zeile 5                      siehe Seite 11, Zeile 9                      siehe Beispiel 1                      siehe Ansprüche 1,4,5                      ----</p>	1
A	<p>EP 0 629 632 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND)                      21. Dezember 1994                      siehe Seite 10, Zeile 24, 41, 48 und 55                      siehe Seite 11, Zeile 4                      siehe Beispiel 1                      siehe Ansprüche 1,4                      -----</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 99/00958

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0882731 A	09-12-1998	AT 177436 T	15-03-1999
		AU 4459193 A	17-02-1994
		CA 2104036 A	16-02-1994
		DE 59309424 D	15-04-1999
		EP 0584609 A	02-03-1994
		FI 933573 A	16-02-1994
		JP 6157662 A	07-06-1994
		US 5672668 A	30-09-1997
		US 5693836 A	02-12-1997
		ZA 9305924 A	11-02-1994
		WO 9840331 A	17-09-1998
AU 6401098 A	29-09-1998		
AU 6727698 A	29-09-1998		
AU 7332398 A	29-09-1998		
WO 9840419 A	17-09-1998		
WO 9840416 A	17-09-1998		
EP 0646604 A	05-04-1995	DE 4333569 A	06-04-1995
		AT 165844 T	15-05-1998
		CA 2133389 A	02-04-1995
		CN 1107859 A	06-09-1995
		DE 59405886 D	10-06-1998
		ES 2115125 T	16-06-1998
		FI 944528 A	02-04-1995
		JP 7149815 A	13-06-1995
		NO 943642 A	03-04-1995
		WO 9711775 A	03-04-1997
EP 0859800 A	26-08-1998		
EP 0629632 A	21-12-1994	CA 2125247 A	08-12-1994
		CN 1103405 A	07-06-1995
		EP 0812854 A	17-12-1997
		JP 7286005 A	31-10-1995
		US 5658997 A	19-08-1997
		US 5705584 A	06-01-1998
		US 5629254 A	13-05-1997
		US 5723640 A	03-03-1998
		US 5710223 A	20-01-1998
		JP 8073532 A	19-03-1996
		JP 7149833 A	13-06-1995
		CA 2155016 A	01-06-1995
		CN 1116852 A	14-02-1996
		EP 0682042 A	15-11-1995
		WO 9514717 A	01-06-1995
		JP 7196734 A	01-08-1995
		US 5677408 A	14-10-1997