

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

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :<br><b>C08F 10/06, 4/642, C07F 17/00</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  | A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/44799</b><br><br>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. August 2000 (03.08.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00471<br><br>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 2000 (22.01.00)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  | (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |                                                                                                                                               |
| (30) Prioritätsdaten:<br>199 03 306.4 28. Januar 1999 (28.01.99) DE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
| (71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
| (72) Erfinder; und<br>(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, D-60486 Frankfurt (DE). KRATZER, Roland [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, D-65830 Kriftel (DE). WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, D-61479 Glashütten (DE). FRAAIJE, Volker [DE/DE]; Rüsterstrasse 15, D-60325 Frankfurt (DE). BREKNER, Michael-Joachim [DE/DE]; Geisenheimerstr. 90, D-60529 Frankfurt (DE). OBERHOFF, Markus [DE/DE]; Taunusstr. 15, D-55118 Mainz (DE). |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
| (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
| (54) Title: ORGANOMETAL COMPOUND, CATALYST SYSTEM CONTAINING SAID ORGANOMETAL COMPOUND AND ITS USE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
| (54) Bezeichnung: ORGANOMETALLVERBINDUNG, KATALYSATORSYSTEM ENTHALTEND DIESE ORGANOMETALLVERBINDUNG UND SEINE VERWENDUNG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
| (57) Abstract                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
| The invention relates to specifically substituted metallocenes and to corresponding highly active supported catalyst systems. According to the invention, said catalyst systems are used for olefin polymerization. The invention also relates to a method for producing said systems and to polymers produced with said supported catalyst systems.                                                                                                                                     |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
| (57) Zusammenfassung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |
| Die vorliegende Erfindung betrifft speziell substituierte Metallocene und entsprechende hochaktive getragerte Katalysatorsysteme, die vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Polymere, die mit den getragerten Katalysatorsystemen hergestellt werden.                                                                                                                                                           |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                               |

### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

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

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

Organometallverbindung, Katalysatorsystem enthaltend diese Organometallverbindung und seine Verwendung.

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft speziell substituierte Metallocene und entsprechende hochaktive geträgerete Katalysatorsysteme, die vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Polymere, die mit den geträgereten Katalysatorsystemen hergestellt werden.

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 Copolymerne mit enger Molmassenverteilung.

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 modernen Polymerisationsverfahren, beispielsweise in flüssigem Monomer oder in der Gasphase, sind solche homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.

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

Aus EP-A 0 576 970, EP-A 0 659 756 und EP-A 0 659 757 sind Metallocene und entsprechende geträgerete Katalysatorsysteme bekannt.

Zur Absenkung von Katalysatorrestgehalten im Polymer und aus Kostengründen ist eine Verbesserung der Katalysatoraktivitäten wünschenswert.

Durch eine Erhöhung der Beladung des Trägers mit Wirksubstanzen (Metallocenkomponente(n), Cokatalysator(en) und gegebenenfalls Additive) lassen sich die Katalysatoraktivitäten erhöhen, gleichzeitig neigen solche Katalysatoren aber zu starker Belagsbildung 5 und sind industriell nicht einsetzbar.

Es bestand somit die Aufgabe, spezielle Metallocene sowie geträgerete Metallocenkatalysatorsysteme bereitzustellen, die auch bei hoher Katalysatoraktivität, entsprechend hoher Belegung mit 10 Wirksubstanzen, unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen eine belagsfreie Polymerisation ermöglichen und Polymere mit hohem Schmelzpunkt und hoher Molmasse liefern.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird 15 durch ein speziell substituiertes Metallocen, ein geträgeretes Katalysatorsystem, das mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens einen Cokatalysator, mindestens einen Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente enthält, gelöst.

20

Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß hergestellt, indem mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens ein Cokatalysator und mindestens ein Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente gemischt werden.

25

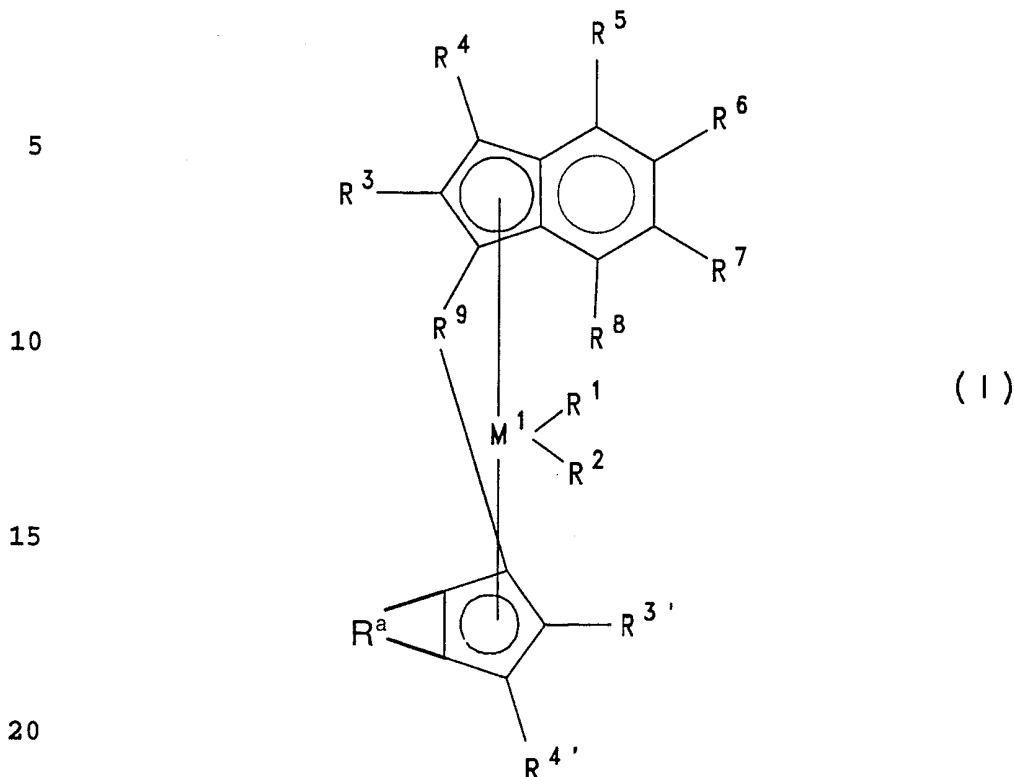
Bei dem erfindungsgemäßen Metallocen, welches auch als Metallocenkomponente im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem eingesetzt wird, handelt es sich um eine Verbindung der nachstehenden Formel I

30

35

40

45



worin

25

$M^1$  ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

30

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine  $NR^{12}{}_2$ -Gruppe, wobei  $R^{12}$  eine  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylgruppe oder  $C_6$  bis  $C_{14}$ -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

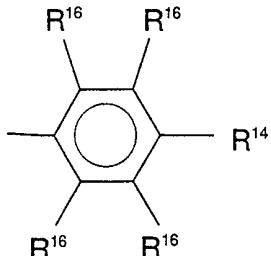
35

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  sowie  $R^{3'}$  und  $R^{4'}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe,  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe,  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, eine  $Si(R^{13})_3^-$ ,  $N(R^{13})_2^-$ ,  $SR^{13}-$  oder  $OR^{13}-$  Gruppe bedeuten, mit  $R^{13}$  in der Bedeutung von  $R^4$ , mit der Maßgabe, daß  $R^3$  von Wasserstoff verschieden ist,  $R^{3'}$  und  $R^{4'}$  auch cyclisch verbunden sein können, und

5      R<sup>5</sup> eine C<sub>6</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylgruppe die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R<sup>14</sup> trägt, bedeutet,

5

10



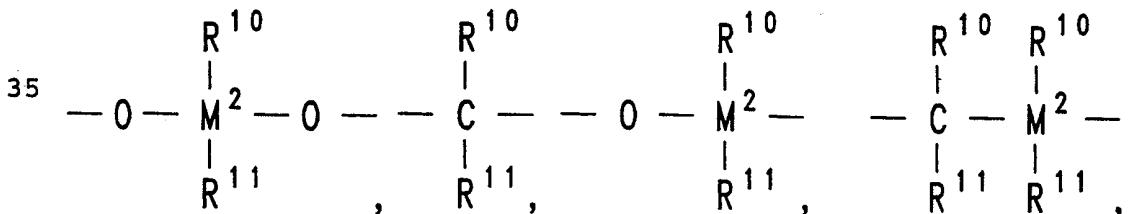
wobei

15 R<sup>14</sup> ein Halogenatom F, Cl oder Br, ein C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>24</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>40</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor, Chlor oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>, -SR<sup>15</sup>, -OR<sup>15</sup>, -Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>, -[N(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> oder -[P(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> bedeutet mit R<sup>15</sup> in der Bedeutung von R<sup>4</sup>, die Reste R<sup>16</sup> trotz gleicher Indizierung gleich oder verschieden sein können und die Bedeutung von R<sup>14</sup> oder Wasserstoff haben und jeweils benachbarte Reste R<sup>16</sup> auch cyclisch verbunden sein können, oder einer oder mehrere der Reste R<sup>16</sup> bilden mit den Resten R<sup>6</sup> oder R<sup>4</sup> und/oder R<sup>14</sup> eine cyclische Verknüpfung, mit der Maßgabe, daß R<sup>14</sup> auch Wasserstoff sein kann, wenn mindestens einer der Reste R<sup>16</sup> von Wasserstoff verschieden ist,

20

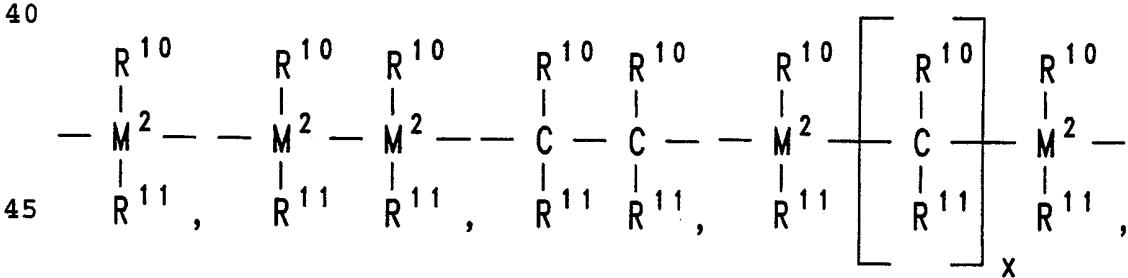
25

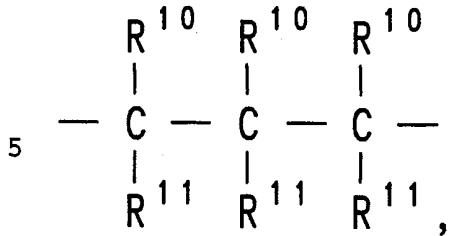
30

R<sup>9</sup> bedeutet eine Verbrückung

40

45





10       $\text{Br}^{10}, \text{AlR}^{10}, -\text{Ge}-, -\text{O}-, -\text{S}-, \text{SO}, \text{SO}_2, \text{NR}^{10}, \text{CO}, \text{PR}^{10}$  oder  $\text{P(O)R}^{10}$ ,

wobei

15       $R^{10}, R^{11}$  auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{40}$ -heteroatomhaltige Kohlenwasserstoff-Gruppe oder eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie eine  $C_1-C_{20}$ -Alkyl-, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkyl-, eine  
 20       $C_1-C_{10}$ -Alkoxy-, eine  $C_6-C_{14}$ -Aryl-, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluoraryl-, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxy-, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl-, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl-, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl-, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, eine  $-\text{N}(R^{17})_2$ ,  $-\text{P}(R^{17})_2$ ,  $-\text{SR}^{17}$ ,  $-\text{OR}^{17}$ ,  $-\text{SiR}_3^{17}$ ,  $-\text{[N}(R^{17})_3]^+$  oder  $-\text{[P}(R^{17})_3]^+$  bedeuten mit  
 25       $R^{17}$  in der Bedeutung von  $R^4$ , oder  $R^{10}$  und  $R^{11}$  bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe,

30       $x$  bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 18,  
 30

$M^2$  bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn, und unter heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffgruppen sind Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die mindestens ein Element der Gruppen 13 bis 16 des Periodensystems der Elemente enthalten.

35       $R^9$  kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

40       $R^a$  bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit einem oder mehreren Resten in der Bedeutung von  $R^3$  substituiert sein können, wobei der Rest  $R^a$  als solcher mindestens ein Heteroatom aus den Gruppen 13, 14, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente enthält.

In der vorstehenden Bedeutung R<sup>a</sup> bedeutet dies, daß das Heteroatom in dem Ringsystem als solches eingebaut vorliegt. Sollte das Ringsystem bereits mindestens ein Heteroatom beinhalten, so können auch ein oder mehrere Reste R<sup>3</sup> ein Heteroatom enthalten.

5

Die den Verbindungen der Formel I entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl-analoga sind ebenfalls von Bedeutung.

In Formel I gilt bevorzugt, daß

10

M<sup>1</sup> Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich sind und für Methyl, Dimethylamid, Dibenzyl oder Chlor stehen,

15

R<sup>3</sup> und R<sup>3'</sup> gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-

20

gruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten,

R<sup>9</sup> R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Si=, R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Ge=, R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C= oder -(R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C-CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>) - bedeutet, wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere

25

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl bedeuten,

R<sup>5</sup> eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub> -Arylgruppe bedeutet, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R<sup>14</sup> trägt, und R<sup>14</sup> ein C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis

30

C<sub>10</sub>-Alkenylrest , ein C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub> , -P(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>, -SR<sup>15</sup>, -Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>, -[N(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> oder

35

-[P(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> bedeuten, mit R<sup>15</sup> in der Bedeutung von R<sup>4</sup>, und die Reste R<sup>16</sup> gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Wasserstoff, einen C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, der auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein kann, einen C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest oder einen C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest bedeuten,

40

oder benachbarte Reste R<sup>16</sup> cyclisch verbunden sind.

R<sup>a</sup> bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen die auch mit Resten in der Bedeutung von R<sup>3</sup> substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Sn, N, P, O oder S enthält.

45

In Formel I gilt ganz besonders bevorzugt, daß

M<sup>1</sup> Zirkonium ist,

5 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen,

R<sup>3</sup> und R<sup>3'</sup> gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, 10 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten,

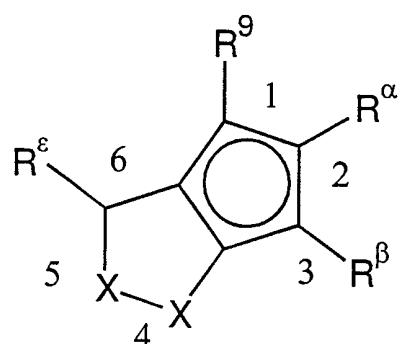
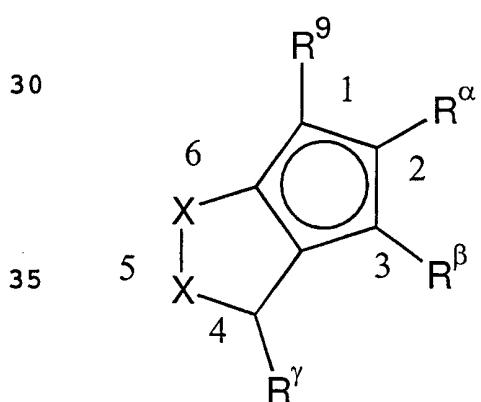
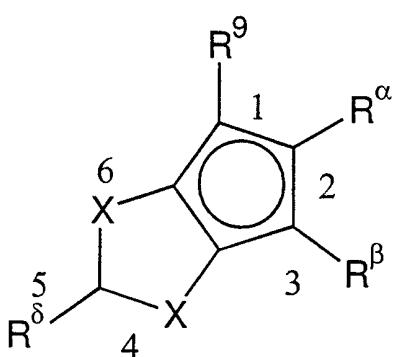
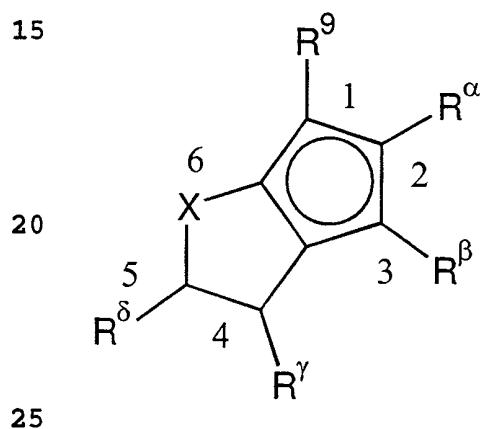
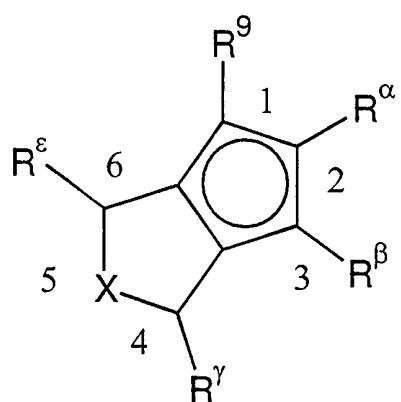
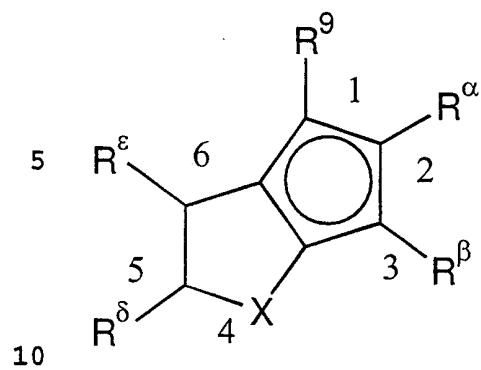
R<sup>9</sup> R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Si= , R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C= oder -(R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C-CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>) ist, worin R<sup>10</sup> und 15 R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl bedeuten, die Reste, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> sowie R<sup>4'</sup> Wasserstoff sind,

R<sup>5</sup> eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub> -Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenyl-Gruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenytring einen Substituenten R<sup>14</sup> trägt, wobei R<sup>14</sup> ein Si(R<sup>15</sup>)<sup>3</sup> -Rest , mit R<sup>15</sup> in der Bedeutung von R<sup>4</sup> , oder ein linearer C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>- Alkylrest, ein verzweigter C<sub>3</sub> bis C<sub>10</sub>- Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>- Alkenylrest oder ein verzweigter C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>- Alkylarylrest 25 ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, und

R<sup>a</sup> eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 30 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R<sup>3</sup> substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, P, O oder S enthält.

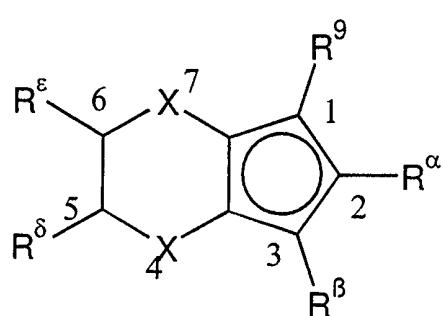
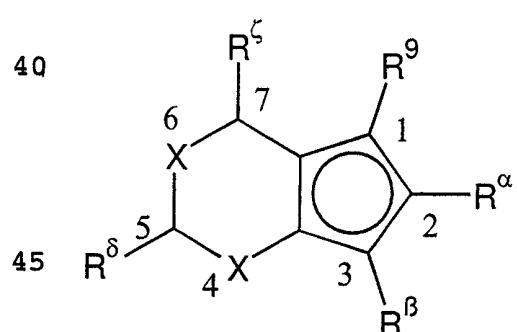
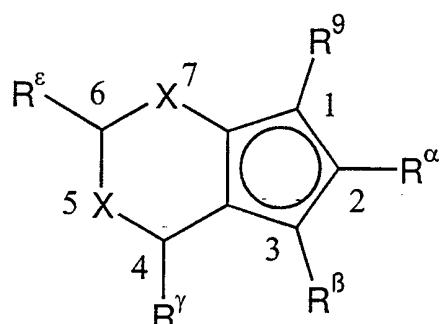
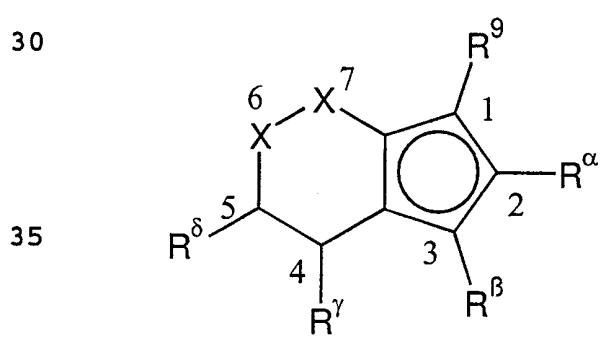
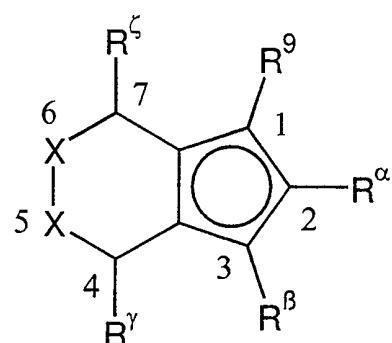
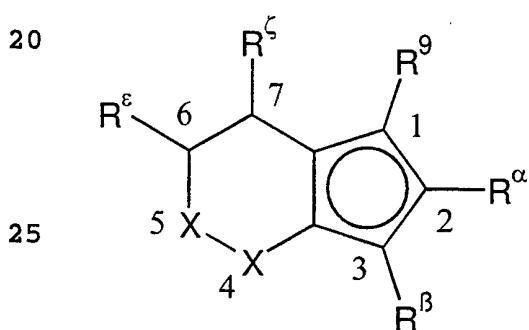
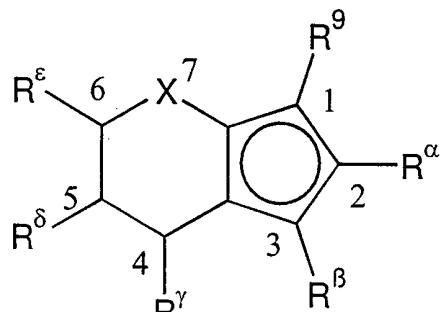
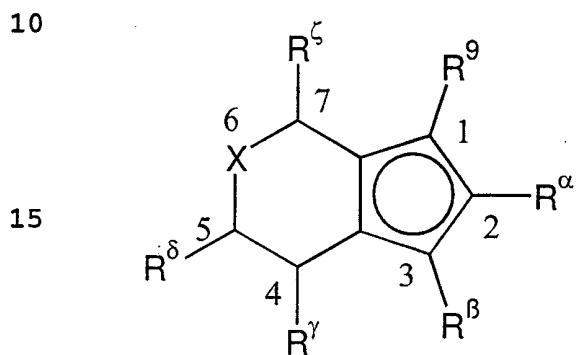
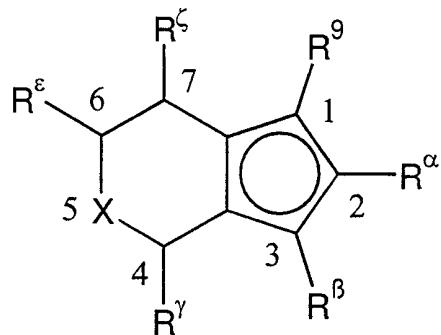
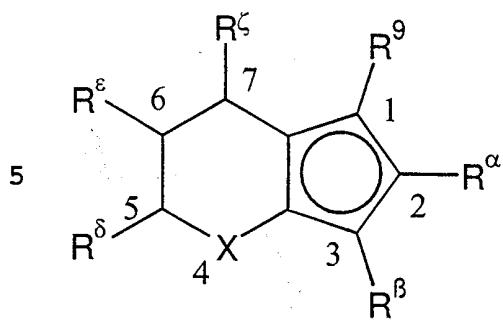
Das Fragment R<sup>a</sup> bildet zusammen mit dem Cyclopentadienyl-Grundkörper, an den es gebunden ist ganz besonders bevorzugt folgende Molekülfragmente der Formel I ( in den Molekülfestamenten wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in den heteroatomhaltigen Ringen auf das Einzeichnen der Wasserstoffatome verzichtet. Es wurden nur Reste R berücksichtigt und indiziert, die auch von Wasserstoff verschieden sein können):

40



40

45



Wobei die Heteroatomfunktionen X gleich oder verschieden sind und die Bedeutung NR<sup>λ</sup>, PR<sup>λ</sup>, N, O oder S haben, die Reste R<sup>δ</sup>, R<sup>ε</sup>, R<sup>ζ</sup> und R<sup>λ</sup> Wasserstoff sind oder die Bedeutung von R<sup>3</sup> haben, die Reste R<sup>α</sup> die Bedeutung von R<sup>3'</sup> und die Reste R<sup>β</sup> die Bedeutung von R<sup>4'</sup> ha-  
5 ben.

Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungs-  
gemäßnen Katalysatorsystems sind Kombinationen folgender Molekül-  
fragmente der Verbindung I:

10

M<sup>1</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>: ZrCl<sub>2</sub>, Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Bu-  
tyl, s-Butyl,

15

R<sup>4</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>4'</sup>: Wasserstoff

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>: Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>-Aryl,

20 R<sup>5</sup> : p-methyl-phenyl, p-ethyl-phenyl, p-n-propyl-phenyl, p-Isopro-  
pyl-phenyl, p-n-Butyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-bu-  
tyl-phenyl, p-Pentyl-phenyl, p-Hexyl-phenyl, p-Cyclohexyl-  
phenyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl,  
p-(F<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C-phenyl,

25

R<sup>9</sup>: Dimethylsiliandiyl, Phenyl(methyl)siliandiyl, Diphenylsilan-  
diyl, Dimethylgermandiyl, Ethylen, 1-Methylethylen,  
1,1-Dimethylethylen, 1,2-Dimethylethylen, 1,1,2,2-Tetrame-  
thylethylen, Dimethylmethylen, Phenyl(methyl)methylen,  
30 Diphenylmethylen,

R<sup>a</sup>: 2-Alkyl-4-azapentalene, 2-Alkyl-5-azapentalene,  
2-Alkyl-6-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2-Al-  
kyl-N-aryl-5-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-6-azapentalene,

35 2,5-Dialkyl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-6-azapentalene,  
2,5-Dialkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-6-aza-  
pentalene, 2-Alkyl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-5-phosphapenta-  
lene, 2-Alkyl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-4-phospha-  
pentalene, 2-Alkyl-P-aryl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-

40 aryl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-4-phosphapentalene,  
2,5-Dialkyl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-4-phospha-  
pentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-6-phosphapentalene,

2-Alkyl-4-thiapentalene, 2-Alkyl-5-thiapentalene,  
2-Alkyl-6-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-4-thiapentalene,  
45 2,5-Dialkyl-6-thiapentalene, 2-Alkyl-4-oxapentalene,

2-Alkyl-5-oxapentalene, 2-Alkyl-6-oxapentalene,  
2,5-Dialkyl-4-oxapentalene oder 2,5-Dialkyl-6-oxapentalene.

Konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des  
erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind somit folgende  
Verbindungen I:

- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 10 propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 20 propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 30 propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopro-
- 40 pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 20 Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 30 Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy<sub>l</sub>(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 10 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 20 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-
- 30 (4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-
- 10 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-
- 20 (4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 40 pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-adaman-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-
- 40 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-
- 20 (4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ada-
- 30 mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-
- 40 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-  
len)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)  
zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-  
len)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)  
zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-  
10 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-  
20 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-bu-  
tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-  
30 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-bu-  
tylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-  
butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Ethylenediy1(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphe-  
nyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapenta-  
len)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-pro-  
40 pyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylgermyldiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Methylethylenediy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-  
butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-  
(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylnaphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 5 Dimethylsilandiyyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 Diphenylsilandiyyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-  
 10 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 Methylphenylsilandiyyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 15 Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 Diphenylsilandiyyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 Diphenylsilandiyyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-  
 20 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid.

Weitere konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocen-Komponenten sind ferner die entsprechenden in 2- und/oder in 2,5-Position mit  
 25 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl und s-Butyl substituierten Homologen der vorstehend genannten Verbindungen.

In den Polymerisationen kann das Metallocene der Formel I als Isomerengemisch oder als eines der möglichen racemischen Isomere  
 30 in reiner oder angereicherter Form eingesetzt werden.  
 Mögliche Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind beispielsweise in Journal of Organometallic Chemistry 288 (1985)  
 63 - 67 und in den dort zitierten Dokumenten, sowie in WO  
 35 98/22486, EPA 0 659 757 oder EP 0 576 970 prinzipiell beschrieben.

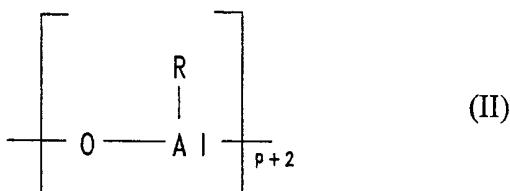
Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen Cokatalysator.

- 40 Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysator-  
 system 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.

24

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel II

5

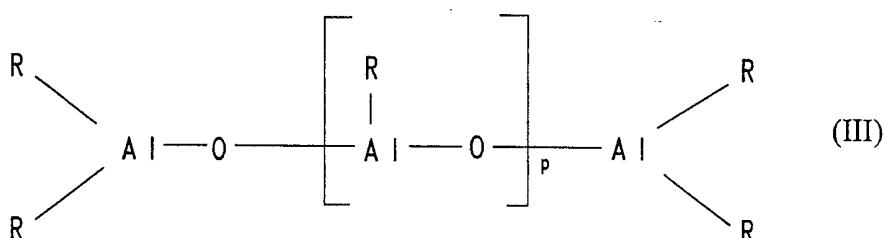


(II)

10

oder linear wie in Formel III

15



(III)

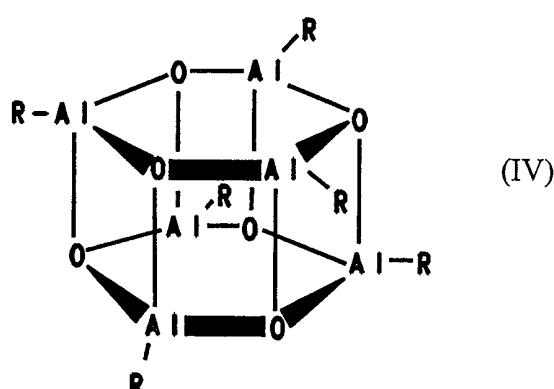
20

mit  $p = 0$  bis 100,

25

oder vom Cluster-Typ wie in Formel IV sein,

30



(IV)

35

wie sie in neuerer Literatur beschrieben werden; vgl. JACS 117 (1995), 6465-74 beziehungsweise Organometallics 13(1994), 2957-2969.

40

Die Reste R in den Formeln (II), (III) oder (IV) 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 45 10 bis 35 bedeuten.

## 25

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  
5 und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wo-  
bei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40  
% (Zahl der Reste R) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfah-  
10 ren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß  
eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoal-  
uminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest,  
flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in  
einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird.  
15 Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen  
R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reakti-  
vität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ( $\text{AIR}_3 + \text{AIR}'_3$ ) mit Was-  
ser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und  
EP-A 302 424).

20

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxan-  
lösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminium-  
ausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt,  
gemeinsam.

25

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder  
aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoff-  
haltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte  
Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl,  
30 Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder  
Halogenaryl, wie Phenyl, Tollyl, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl,  
3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5  
Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

35 Bevorzugte Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethyl-  
aluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran,  
Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluo-  
rophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(penta-  
fluorophenyl)boran, Tris(tollyl)boran, Tris(3,5-dimethyl-  
40 phenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder  
Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist  
Tris(pentafluorophenyl)boran.

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

Lewis-Basen wie z.B. Metyhamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin,

- 5 Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen sind:

- 10 Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,  
 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,  
 15 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,  
 Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,  
 20 N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,  
 Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 25 Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 30 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.  
 35 Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder  
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

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.

- 45 7,8-Dicarbaundecaboran(13),  
 Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,  
 Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,

- Tri (butyl) ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,  
4-Carbanonaboran(14) Bis (tri (butyl) ammonium) nonaborat,  
Bis (tri (butyl) ammonium) undecaborat,  
Bis (tri (butyl) ammonium) dodecaborat,  
5 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)cobal-  
10 tate(III),  
Tri (butyl) ammoniumbis (undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat) fer-  
rat(III)
- von Bedeutung.
- 15 Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).
- 20 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 umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und ent-  
25 sprechende 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 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen im  
35 Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 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.
- 40 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  
45 Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung

(z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000°C, vorzugsweise zwischen 200 und 800°C. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsduern 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.

- 10 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 15 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
- 20 Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Methylaluminoxan, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss 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.
- 25 Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 0 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 20 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, einmal oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits 30 beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.
- 40 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 geträgte Katalysatorsystem kann auch definitionsgemäß mehr als ein Metallocen enthalten. In diesem Fall werden entweder zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Metallocene der Formel I verwendet, oder mindestens ein erfindungsgemäßes Metallocen der 5 Formel I und mindestens ein weiteres Metallocen. In diesem Zusammenhang verwendbare Metallocene sind beispielsweise in EP-A-0 485 821, DE 195 44 828 A1 oder EP-A-0 576 970 beschrieben. Bevorzugt handelt es sich dabei um verbrückte Bisindenyl-Metallocene, die am Indenylliganden in 2- ; 2,4- ; 2,5- ; 2,4,5- ; 2,4,6- ; 10 2,4,7-; 2,4,5,6- oder 2,5,6-Stellung substituiert sind.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird beispielsweise mindestens eine der oben beschriebenen Metallocen-Komponenten der Formel I in einem geeigneten Lösemittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei 15 bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten 20 oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgte Katalysator wird als frei fließendes 25 Pulver erhalten.

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

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

Die Verfahrensschritte a) und b) können auch zusammengefaßt sein, wobei

alle möglichen Permutationen der Zugabereihenfolge der

- 5 Katalysatorkomponenten möglich sind. Darüber hinaus ist es auch möglich, die Komponenten gleichzeitig zu vermischen.

Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der Metallocen-/Cokata-

lysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-

- 10 gemische, 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.

- 15 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.

20

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Alumininoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10

- 25 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

Im Fall von Methylalumininoxan werden bevorzugt 30 %ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 %igen Lösungen ist

- 30 aber auch möglich.

Zur Voraktivierung kann das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Alumininoxans in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst werden. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in

- 35 einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Alumininoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet. Bei Verwendung mehrerer Metallocene kann der Lösungsvorgang getrennt oder mit den zuvor gemischten Metallocenen durchgeführt werden. Die Voraktivierungszeit kann 1 Minute

- 40 bis 200 Stunden betragen. Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (20 °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 20 und

45 150 °C.

- Die voraktivierte(n) Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-/Cokatalysator-Gemisch(e) kann/können anschließend mit einem inerten Trägermaterial, bevorzugt Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösemittel vorliegt, vereinigt werden. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Bei Verwendung mehrerer Lösungen bzw. Metallocen/Cokatalysator-Gemischen kann zwischen den einzelnen Zugabeschritten auch eine Zwischentrocknung erfolgen (sequentielle Trägerung). Die voraktivierte(n) Metallocen-Cokatalysator-Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-Cokatalysatorgemisch(e) kann/können zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte(n) Lösung(n) eingetragen werden.
- Das Volumen (bzw. die Summe der Einzeltumina) der voraktivierten Lösung(en) bzw. der/des Metallocen-Cokatalysatorgemische(s) kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.
- Die Temperatur, bei der die voraktivierte(n) Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-Cokatalysatorgemisch(e) mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird/werden, kann im Bereich zwischen 0 und 100°C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.
- Bei Verwendung mehrerer Metallocene ist bevorzugt, zuerst die Lösung(en) des/der nicht erfindungsgemäßen Metallocens/Metallocene auf den Träger aufzubringen und dann die Lösung(en) des/der erfindungsgemäßen Metallocens/Metallocene aufzubringen.
- Anschließend wird das Lösemittel oder Lösemittelgemisch vollständig oder zum größten Teil vom geträgererten 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 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. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist.

Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerste Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das 5 geträgerste Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgerste Katalysatorsystem 10 kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben. 15

Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins (beispielsweise Styrol oder Phenylmethylvinylsilan) alsaktivitätssteigernde Komponente oder beispielsweise eines Antistatikums (wie in US-Patentanmeldung mit der Serial No. 08/365280 beschrieben) zugesetzt werden. Das molekulare Verhältnis von Additiv zu Metallocen beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 25 bis 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 30 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, wo 35 rin  $R_m$  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.

40 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, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. 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, Ethyliden-norbonen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele sol-

- 5 cher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Pro-  
pen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von - 60 bis 300°C , bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 100°C durch-  
10 geführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 100 bar.

Die Dosierung des Katalysatorsystems in das Polymerisationssystem kann in beliebiger Weise erfolgen. Bevorzugt wird das  
15 Katalysatorsystem in Form eines Pulvers, einer Suspension oder einer Paste mit angepaßter Viskosität zudosiert.

Es können auch zwei oder mehr erfindungsgemäß Katalysatorsysteme oder Mischungen aus erfindungsgemäßem/erfindungsgemäßem  
20 Katalysatorsystem(en) mit mindestens einem weiteren Katalysator- system in die Polymerisation getrennt oder als Mischung dosiert werden.

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

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen  
30 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  
35 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.

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

Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das  
45 Polymerisationssystem eindosiert werden. Der Zusatz eines Antistatikums kann auch in einem der Polymerisation nachgeordneten

Verfahrensschritt sinnvoll sein, um die Aufarbeitung des Polymers zu verbessern.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können Polymerpulver 5 mit gleichmäßiger Kornmorphologie und ohne Feinkornanteile hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind hochaktiv und bei der Polymerisation treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

10

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

15

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Copolymeren zeichnen sich durch hohe Molmassen aus. Gleichzeitig sind solche Copolymeren durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

20

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre), sowie zur Herstellung von 25 Copolymeren mit hoher Steifigkeit, Zähigkeit, Weißbrucharmut und Transparenz geeignet.

Beispiele:

30 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.

Die eingesetzten Metallocene wurden mit  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  und IR-Spektroskopie charakterisiert.

40

Es bedeuten

PP = Polypropylen

MC = Metallocen

Kat = geträgertes Katalysatorsystem

45 h = Stunde

## Komplexsynthesen

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden) und Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden) wurden analog der Ligandensynthese in WO 98/22486 aus 2-Methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden und dem entsprechenden Dimethylchlorsilandiylpentaderivat synthetisiert.
- 10 14 mmol des Liganden wurden in 70 ml Diethylether gelöst, bei Raumtemperatur mit 10.5 ml einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und anschließend 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml Hexan über eine G3-Schlenkfritte filtriert, mit 15 50 ml Hexan nachgewaschen und getrocknet (0.1 mbar, 20°C). Das Dilithiumsalz wurde bei -78°C zu einer Suspension von 3.2 g (14 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 80 ml Methylenchlorid gegeben und im Verlauf von 18 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der Ansatz wurde über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand 20 portionsweise mit insgesamt 400 ml Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel weitestgehend befreit. Der ausgefallene orange-braune Niederschlag aus Methylenchlorid wurde isoliert. Der Niederschlag besteht aus racemischen Isomeren, die durch weitere Umlösung isoliert werden können. Der Einfachheit halber wurde in 25 den Polymerisationsbeispielen das Isomerengemisch eingesetzt.
- Ausbeute Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 2,0 g (21 %)
- Elementaranalyse: H 6.07 (5.71) C 62.93 (64.60) N 2.04 (2.37)  
1H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), in ppm: 7.73-6.80 (m, 15H), 2.48-2.02 (m, 9H), 1.50-1.25 (m, 15H)
- 35 Ausbeute Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 2,3 g (27 %)
- Elementaranalyse: H 5.45 (5.35) C 59.50 (57.78)  
1H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) in ppm: 7.81-6.79 (m, 11H), 2.45-2.15 (m, 6H), 40 1.50-1.22 (m, 15H)
- Trägerungsbeispiele und Polymerisationsbeispiele:
- Beispiel 1a
- 45 Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

62 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-aza-pentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid wurden bei Raumtemperatur in 4.3 cm<sup>3</sup> (20 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung<sup>1)</sup> gelöst. Die Lösung 5 wurde mit 3.7 cm<sup>3</sup> Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1 h gerührt. Diese Lösung wurde portionsweise unter Rühren zu 4 g SiO<sub>2</sub><sup>2)</sup> gegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 min nachgerührt. Das Verhältnis Volumen der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1.25. Anschließend wurde der Ansatz 10 innerhalb von 4 h bei 40 °C und 10<sup>-3</sup> mbar getrocknet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.17 Gew% Zr und 9.7 Gew% Al enthielt.

1) Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA

15 2) Silica Typ MS 948 , W.R. Grace, Davison Chemical Devision, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1.6 ml/g, calciniert bei 600 °C

#### Polymerisation:

20 Ein trockener 16 dm<sup>3</sup> -Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm<sup>3</sup> 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des 25 geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 65 °C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.7 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 460 g/dm<sup>3</sup>.

30 Die Katalysatoraktivität betrug 1.7 kg PP/(g Kat x h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Be-35 lagsfreiheit.

#### Beispiel 1b

#### Trägerung:

40 Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 124 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-aza-pentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid verwendet.

45 Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.31 Gew% Zr und 9.6 Gew% Al enthielt.

#### Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 3.1 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 462 g/dm<sup>3</sup>.

Die Katalysatoraktivität betrug 3.1 kg PP/(g Kat x h).

- 5 Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors er- gab Belagsfreiheit.

Beispiel 2a

10

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 55 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapenta- len)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 15 verwendet.

Es wurden 5.4 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew% Zr und 10.1 Gew% Al enthielt.

20 Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 1.3 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 432 g/dm<sup>3</sup>.

Die Katalysatoraktivität betrug 1.3 kg PP/(g Kat x h).

- 25 Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors er- gab Belagsfreiheit.

Beispiel 2b

30

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 110 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapenta- len)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 35 verwendet.

Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.35 Gew% Zr und 9.4 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

40 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 2.4 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 432 g/dm<sup>3</sup>.

Die Katalysatoraktivität betrug 2.4 kg PP/(g Kat x h).

Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder

- 45 Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors er- gab Belagsfreiheit.

## Beispiel 3

## Trägerung:

126 mg (0.17 mmol) des Metallocens rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, wurden bei Raumtemperatur in 3.0 cm<sup>3</sup> (14 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung<sup>1)</sup> gelöst, mit 2.5 cm<sup>3</sup> Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1 h gerührt (Lösung A). Parallel dazu wurden 21 mg (0.03 mmol) des Metallocens Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid bei Raumtemperatur in 1.5 cm<sup>3</sup> (7 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung<sup>1)</sup> gelöst, mit 1.0 cm<sup>3</sup> Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1 h gerührt (Lösung B).

15

Lösung A wurde portionsweise unter Röhren zu 4 g SiO<sub>2</sub><sup>2)</sup>. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz 10 min nachgerührt. Anschließend wurde Lösung B ebenfalls portionsweise unter Röhren zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz ebenfalls 10 min nachgerührt. Das Verhältnis der Summe Volumen der Lösung A plus Volumen der Lösung B zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1.25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40 °C und 10<sup>-3</sup> mbar getrocknet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.36 Gew% Zr und 9.9 Gew% Al enthielt.

1) Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA

2) Silica Typ MS 948 , W.R. Grace, Davison Chemical Devision, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1.6 ml/g, calciniert bei 600 °C

30

## Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a aufgrund der hohen Katalysatoraktivität wurde die Polymerisation nach 30 min abgebrochen.

35 Es resultierten 1.8 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 450 g/dm<sup>3</sup>.

Die Katalysatoraktivität betrug 3.6 kg PP/(g Kat x h).

Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors er-40 gab Belagsfreiheit.

## Beispiel 4

## Polymerisation:

45 Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propen, 0.25 Ndm<sup>3</sup> Wasserstoff und 50 g Ethylen gefüllt. Als

Scavenger wurden  $4 \text{ cm}^3$  einer 20 %igen Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei  $30^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 2b (Trägerung) in  $20 \text{ cm}^3$  Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von  $65^\circ\text{C}$  aufgeheizt und das Polymerisationssystem 30 min bei  $65^\circ\text{C}$  gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Copolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.35 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von  $445 \text{ g/dm}^3$ . Das Copolymer enthielt 3.5 Gew.-% statistisch eingebautes Ethylen.

Die Katalysatoraktivität betrug  $2.7 \text{ kg Copolymer/(g Kat x h)}$ . Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

15

Beispiel 5

Polymerisation:

Ein trockener  $24 \text{ dm}^3$ -Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit  $12 \text{ dm}^3$  flüssigem Propen,  $0.25 \text{ Ndm}^3$  Wasserstoff und 50 g Ethylen gefüllt. Als Scavenger wurden  $4 \text{ cm}^3$  einer 20 %igen Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei  $30^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 3 (Trägerung) in  $20 \text{ cm}^3$  Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  aufgeheizt und das Polymerisationssystem 30 min bei  $60^\circ\text{C}$  gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Copolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.4 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von  $430 \text{ g/dm}^3$ . Das Copolymer enthielt 3.3 Gew.-% statistisch eingebautes Ethylen.

Die Katalysatoraktivität betrug  $2.8 \text{ kg Copolymer/(g Kat x h)}$ . Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

35

Beispiel 6

Polymerisation:

Ein trockener  $24 \text{ dm}^3$ -Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit  $10 \text{ dm}^3$  flüssigem Propen und  $5 \text{ Ndm}^3$  Wasserstoff befüllt. Als Scavenger wurden  $6 \text{ cm}^3$  einer 20 %igen Triisobutylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei  $30^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 0.5 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 3 (Trägerung) über eine Druckschleuse mit  $2 \text{ dm}^3$  flüssigem Propen in den Reaktor gespült. Es wurde dann auf die Polymerisationstemperatur von  $75^\circ\text{C}$  aufgeheizt ( $7.5^\circ\text{C/min}$ , in

40

situ Vorpolymerisation) und das Polymerisationssystem 1 h bei dieser Temperatur gehalten.

Anschließend wurde der Reaktor auf 10 bar entspannt und mit 25 5 bar Ethylen beaufschlagt. Der Ansatz wurde bei 60 °C 1 h weiterpolymerisiert. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Blockcopolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 3.2 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von 440 g/dm<sup>3</sup>. Der in der zweiten Polymerisations-10 stufe hergestellte Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer) enthielt 39 Gew.-% Ethylen und zeigte eine Glastemperatur von - 50 °C. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Vergleichsbeispiel 1a

15

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 57 mg (0.09 mmol) Dimethylsilanediylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines 20 frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew% Zr und 9.8 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachs-25 artige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

Vergleichsbeispiel 1b

30

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 114 mg (0.18 mmol) Dimethylsilanediylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.5 g eines 35 frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.38 Gew% Zr und 9.4 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachs-40 artige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

45

## Vergleichsbeispiel 2a

## Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 55  
5 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-indenyl)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet.

Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.17 Gew% Zr und 10.0 Gew% Al enthielt.

10

## Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 1.4 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 445 g/dm<sup>3</sup>.

15

Die Katalysatoraktivität betrug 1.4 kg PP/(g Kat x h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

20

## Vergleichsbeispiel 2b

## Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 110  
25 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-indenyl)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.40 Gew% Zr und 10.1 Gew% Al enthielt.

30 Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 2.5 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 400 g/dm<sup>3</sup>.

Die Katalysatoraktivität betrug 2.5 kg PP/(g Kat x h).

35 Das Polymer enthielt 9.5 Gew.-% Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors zeigte Beläge an der Reaktorwand und auf den Rührerblättern.

## Vergleichsbeispiel 3a

40

## Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 67 mg (0.09 mmol) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.8 g  
45 eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew% Zr und 9.6 Gew% Al enthielt.

**Polymerisation:**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 1.7 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 475 g/dm<sup>3</sup>.

5 Die Katalysatoraktivität betrug 1.7 kg PP/(g Kat x h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

**10 Vergleichsbeispiel 3b****Trägerung:**

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 134 mg (0.18 mmol) rac-Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse

15 0.37 Gew% Zr und 9.9 Gew% Al enthielt.

**Polymerisation:**

20 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 3.2 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 440 g/dm<sup>3</sup>.

Die Katalysatoraktivität betrug 3.2 kg PP/(g Kat x h).

Das Polymer enthielt ca. 5 Gew.-% Agglomerate. Die Inspektion des 25 Reaktors zeigte Beläge an der Reaktorwand und auf den Rührerblättern.

**Vergleichsbeispiel 4a****30 Trägerung:**

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 44 mg (0.09 mmol) Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-4-thiapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.16 Gew%

35 Zr und 9.5 Gew% Al enthielt.

**Polymerisation:**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

## Vergleichsbeispiel 4b

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 88  
5 mg (0.18 mmol) Dimethylsilanediylbis(2-4-thiapentalen)zirkonium-  
dichlorid verwendet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pul-  
vers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.39 Gew% Zr und 9.7  
Gew% Al enthielt.

10 Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachs-  
artige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktor-  
wänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsakti-  
vität wurde verzichtet.

15

Die in den Beispielen 1a bis 3 und den Vergleichsbeispielen bei  
der Trägerung eingesetzten Metallocen-Mengen, die Polymerisati-  
onsaktivitäten der Katalysatoren, die Morphologie der erhaltenen  
Polymere und das jeweilige Ergebnis der Belagsinspektion sind in  
20 Tabelle zusammengefaßt.

Zur Beurteilung des Immobilisierungsgrades der Metallocene auf  
dem Trägermaterial wurde folgendes Extraktionsexperiment durchge-  
führt:

25

Jeweils 1g der Katalysatoren aus den Beispielen 1a, 1b und den  
Vergleichsbeispielen 2a, 2b, 3a und 3b wurde jeweils in 20 ml  
Toluol suspendiert, der Ansatz 30 min bei 50 °C gerührt und an-  
schließend über eine G3-Fritte filtriert. Die jeweilige Farbe des  
30 Filtrats ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Das Filtrat aus Vergleichsbeispiel 2b wurde analog zu Beispiel 1a  
in der Polymerisation eingesetzt. Die anschließende Inspektion  
des Reaktors ergab einen dünnen, weißen Belag an Rührer und Reak-  
torwänden. Eine Probe des Belags wurde getrocknet und mittels IR-  
35 Spektroskopie untersucht. Es handelte sich um isotaktisches Poly-  
propylen.

Die Filtrate aus den Beispielen 1a und 1b und dem Vergleichs-  
40 beispiel 2a wurden ebenfalls zur Polymerisation eingesetzt. Sie  
erwiesen sich als polymerisationsaktiv, die Inspektion des Re-  
aktors zeigte keine Beläge.

45

Tabelle 1

|    | Bei-<br>spiel | Metall-<br>ocen  | mmol MC        | kg PP/(g<br>Kat x h) | Polymer | Belag | Fil-<br>trat |
|----|---------------|------------------|----------------|----------------------|---------|-------|--------------|
| 5  | 1a            | e.g.             | 0.09           | 1.7                  | Pulver  | nein  | farb-<br>los |
|    | 1b            | e.g.             | 0.18           | 3.1                  | Pulver  | nein  | farb-<br>los |
| 10 | 2a            | e.g.             | 0.09           | 1.3                  | Pulver  | nein  |              |
|    | 2b            | e.g.             | 0.18           | 2.4                  | Pulver  | nein  |              |
| 15 | 3             | n.e.g. /<br>e.g. | 0.17 /<br>0.03 | 3.6                  | Pulver  | nein  |              |
|    | VB 1a         | n.e.g.           | 0.09           | nicht be-<br>stimmt  | Wachs   | ja    |              |
| 20 | VB 1b         | n.e.g.           | 0.18           | nicht be-<br>stimmt  | Wachs   | ja    |              |
|    | VB 2a         | n.e.g.           | 0.09           | 1.4                  | Pulver  | nein  | farb-<br>los |
| 25 | VB 2b         | n.e.g.           | 0.18           | 2.5                  | Pulver  | ja    | gelb         |
|    | VB 3a         | n.e.g.           | 0.09           | 1.7                  | Pulver  | nein  | farb-<br>los |
| 30 | VB 3b         | n.e.g.           | 0.18           | 3.2                  | Pulver  | ja    | gelb         |
|    | VB 4a         | n.e.g.           | 0.09           | nicht be-<br>stimmt  | Wachs   | ja    |              |
| 35 | VB 4b         | n.e.g.           | 0.18           | nicht be-<br>stimmt  | Wachs   | ja    |              |

VB Vergleichsbeispiel

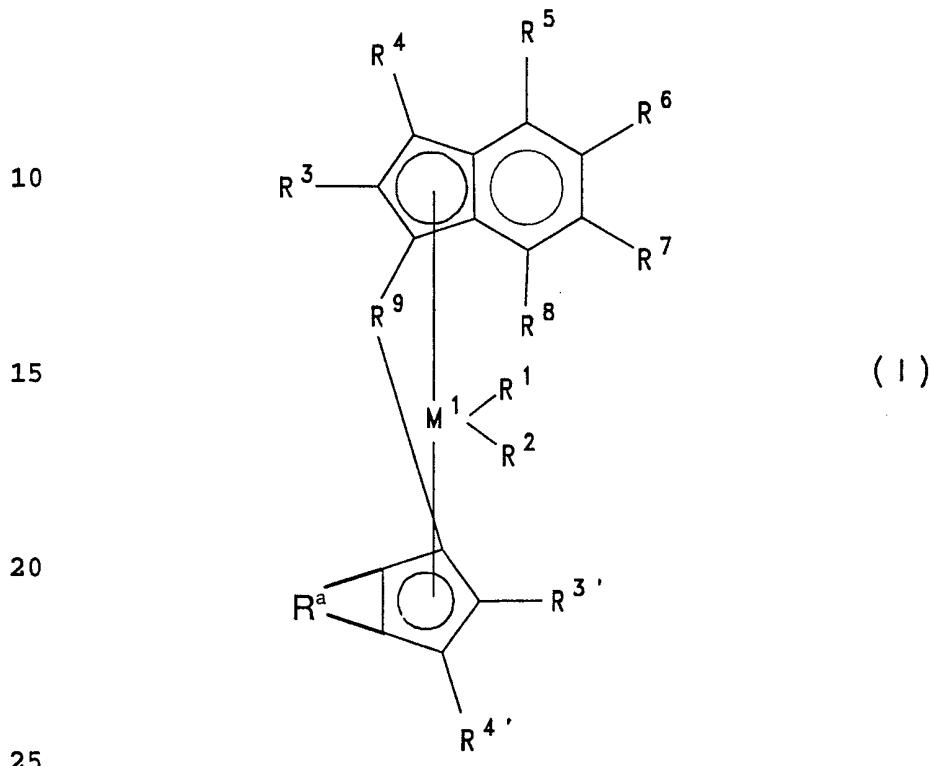
e.g. erfindungsgemäß

n.e.g. nicht erfindungsgemäß

## Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I,

5



worin

30  $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

35  $R^1, R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine  $N(R^{12})_2$ -Gruppe, wobei  $R^{12}$  eine  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylgruppe oder  $C_6$  bis  $C_{14}$ -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

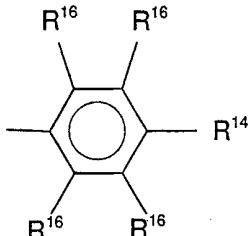
40  $R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^{3'}, R^{4'}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, eine  $Si(R^{13})_3^-$ ,  $N(R^{13})_2^-$ ,  $SR^{13}-$  oder  $OR^{13}$ -Gruppe bedeuten, mit  $R^{13}$  in der Bedeutung von  $R^4$ , mit der Maßgabe, daß  $R^3$  von Wasserstoff verschie-

## 46

den ist, R<sup>3'</sup> und R<sup>4'</sup> auch cyclisch verbunden sein können, und

R<sup>5</sup> 5 eine C<sub>6</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylgruppe die in para-Position zur Bin-  
dungsstelle an den Indenyrlring einen Substituenten R<sup>14</sup>  
trägt, bedeutet,

10



15

wobei

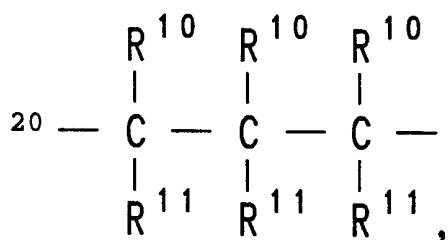
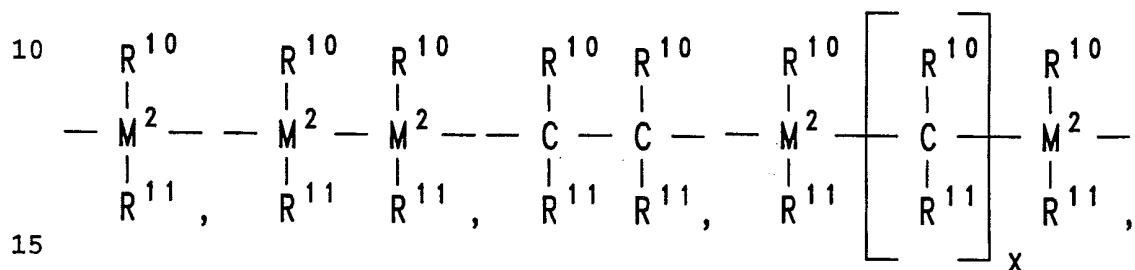
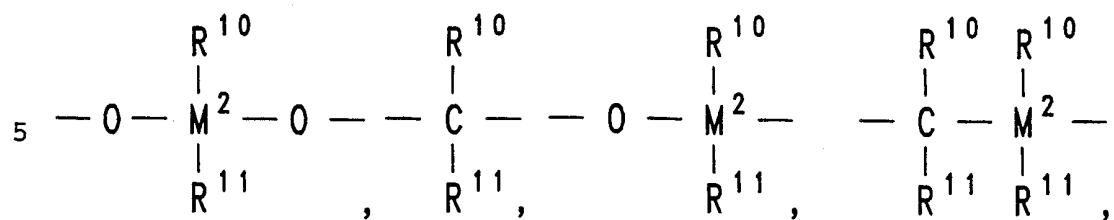
R<sup>14</sup> 20 ein Halogenatom F, Cl oder Br, ein C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>24</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>40</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor, Chlor und/oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>, -SR<sup>15</sup>, -OR<sup>15</sup>, -Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>, -[N(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> oder -[P(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> bedeutet mit R<sup>15</sup> in der Bedeutung von R<sup>4</sup>,

R<sup>16</sup> 30 trotz gleicher Indizierung gleich oder verschieden sein können und die Bedeutung von R<sup>14</sup> oder Wasserstoff haben und jeweils benachbarte Reste R<sup>16</sup> auch cyclisch verbunden sein können, oder einer oder mehrere der Reste R<sup>16</sup> bilden mit den Resten R<sup>6</sup> oder R<sup>4</sup> und/oder R<sup>14</sup> eine cyclische Verknüpfung, mit der Maßgabe, daß R<sup>14</sup> auch Wasserstoff sein kann, wenn mindestens einer der Reste R<sup>16</sup> von Wasserstoff verschieden ist,

35 R<sup>9</sup> eine Verbrückung

40

45



25

$\text{>} \text{BR}^{10}$ ,  $\text{>} \text{AIR}^{10}$ ,  $\text{-Ge-}$ ,  $\text{-O-}$ ,  $\text{-S-}$ ,  $\text{>} \text{SO}$ ,  $\text{>} \text{SO}_2$ ,  $\text{>} \text{NR}^{10}$ ,  $\text{>} \text{CO}$ ,  $\text{>} \text{PR}^{10}$  oder  $\text{>} \text{P(O)R}^{10}$ ,

wobei

30

$R^{10}$ ,  $R^{11}$  auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -heteroatomhaltige Kohlenwasserstoffgruppe, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe,  
 35  $-N(R^{17})_2$ ,  $-P(R^{17})_2$ ,  $-SR^{17}$ ,  $-OR^{17}$ ,  $-Si(R^{17})_3$ ,  $-[N(R^{17})_3]^+$  oder  $-[P(R^{17})_3]^+$  bedeuten mit  $R^{17}$  in der Bedeutung von  $R^4$ , oder  $R^{10}$  und  $R^{11}$  bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe,

$x$  bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 18,

40  $M^2$ 

bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn, und

$R^9$  auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen kann,

$R^a$  bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, die auch mit Resten in der Bedeutung von  $R^3$  substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom

45

aus den Gruppen 13, 14, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente enthält.

2. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup> beschriebene Kohlenwasserstoffgruppe eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe ist.
- 10 3. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die bei R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> beschriebene kohlenstoffhaltige Gruppe eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl-, 15 eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe ist.
- 20 4. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffgruppen mindestens ein Element der Gruppen 13 bis 16 des Periodensystems der Elemente enthalten.
- 25 5. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
  - M<sup>1</sup> Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,
  - R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich sind und für Methyl, Dimethylamid, Dibenzyl oder Chlor stehen,
  - 30 R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten,
  - R<sup>9</sup> R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Si=, R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Ge=, R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C= oder -(R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C-CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>) - bedeutet, wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl bedeuten,
  - 35 R<sup>5</sup> eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe bedeutet, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenyrring einen Substituenten R<sup>14</sup> trägt, und
  - 40 R<sup>14</sup> ein C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -NR<sub>2</sub><sup>15</sup>, -P(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>, -SR<sup>15</sup>, -Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>, -[N(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> oder -[P(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> bedeuten, mit R<sup>15</sup> 45 in der Bedeutung von R<sup>4</sup>,

$R^{16}$  gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Wasserstoff, einen C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, der auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein kann, einen C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest oder einen C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest bedeuten, oder

5 benachbarte Reste R<sup>16</sup> cyclisch verbunden sind,  
 $R^a$  bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R<sup>3</sup> substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Sn, 10 N, P, O oder S enthält.

6. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß

15 M<sup>1</sup> Zirkonium ist,

$R^1$ ,  $R^2$  gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen,

$R^9$   $R^{10}R^{11}Si=$ ,  $R^{10}R^{11}C=$  oder  $-(R^{10}R^{11}C-CR^{10}R^{11})-$  ist, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl bedeuten, die Reste, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>

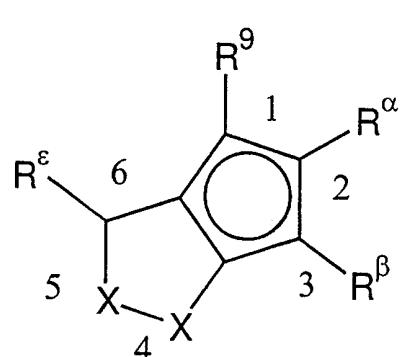
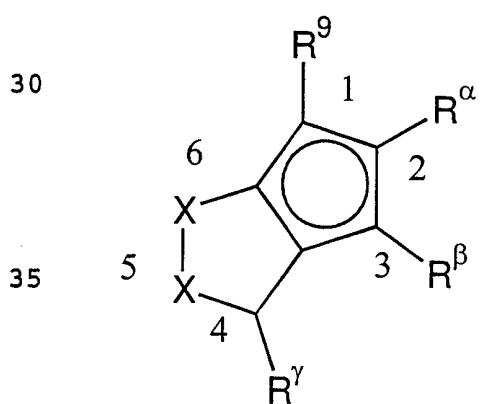
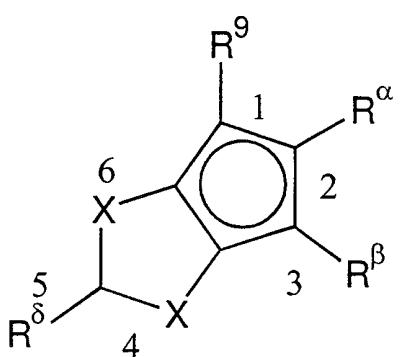
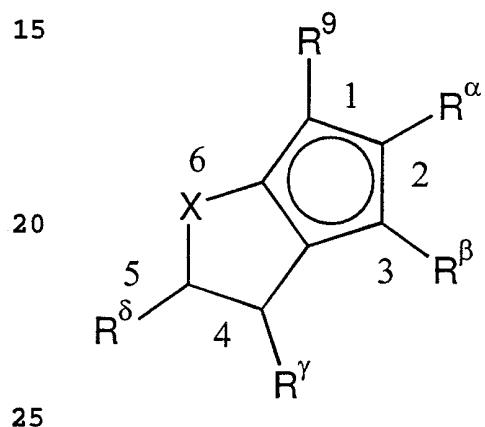
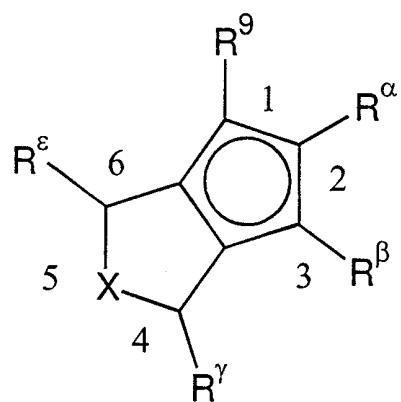
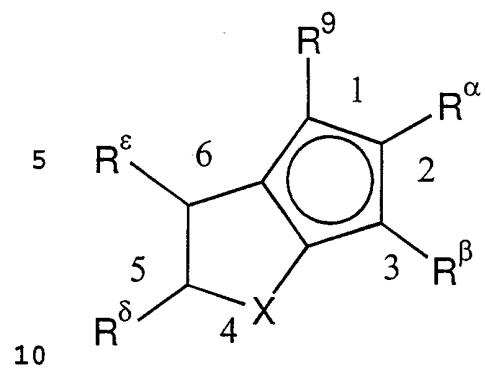
20 und R<sup>8</sup> sowie R<sup>4'</sup> Wasserstoff sind,

$R^5$  eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenyl-Gruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenyrlring einen Substituenten R<sup>14</sup> trägt, wobei R<sup>14</sup> ein SiR<sub>3</sub><sup>15</sup>-Rest, mit R<sup>15</sup> in der Bedeutung von R<sup>4</sup>, oder ein linearer C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein verzweigter C<sub>3</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest oder ein verzweigter C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert 25 sein können,

$R^a$  eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R<sup>3</sup> substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, P, O 30 oder S enthält.

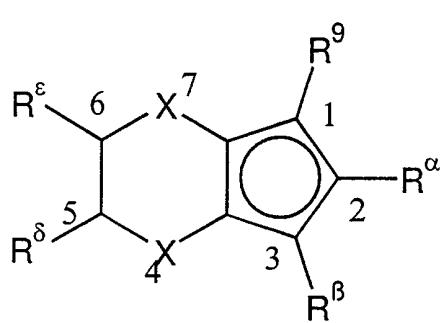
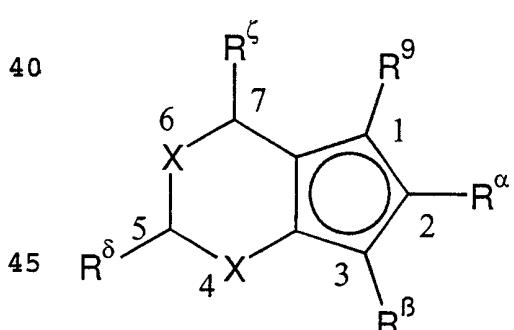
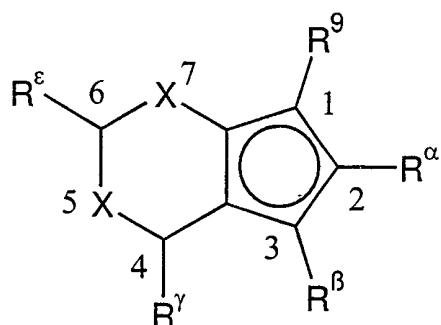
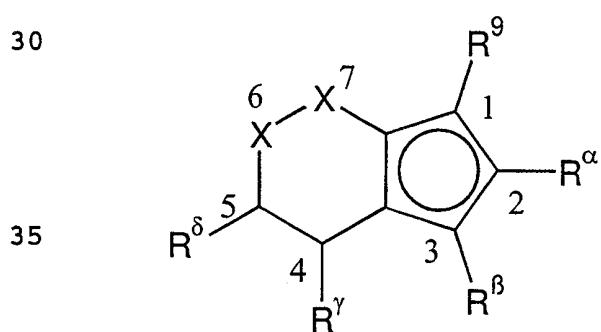
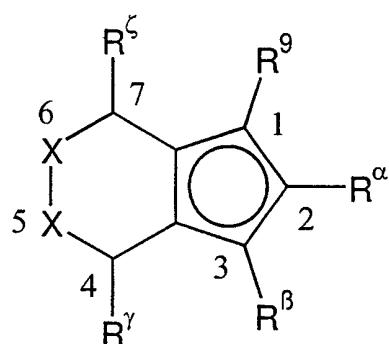
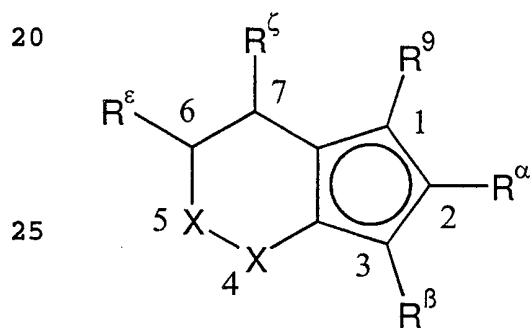
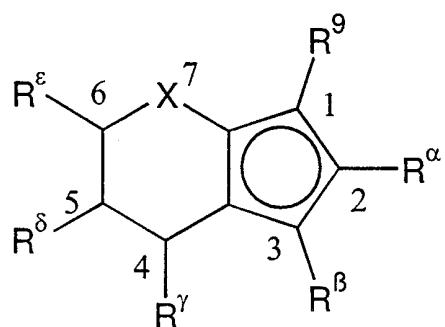
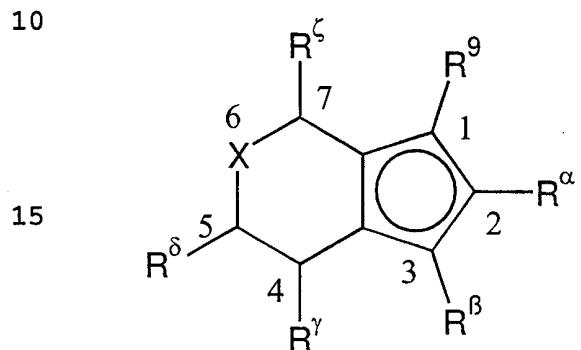
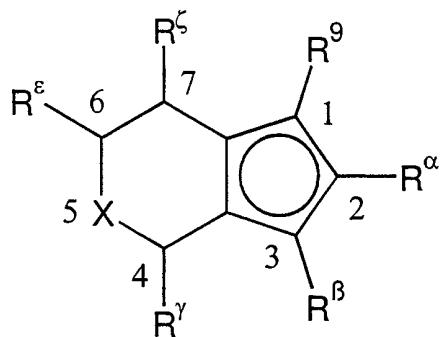
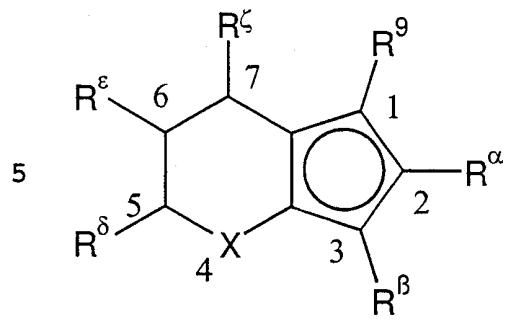
7. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R<sup>a</sup> zusammen mit dem Cyclopentadienyl-Grundkörper, an den es gebunden ist, folgende Molekülfragmente bildet

50



40

45



wobei die Heteroatomfunktionen X gleich oder verschieden sind und die Bedeutung NR<sup>λ</sup>, PR<sup>λ</sup>, N, O oder S haben, die Reste R<sup>δ</sup>, R<sup>ε</sup>, R<sup>ζ</sup> und R<sup>λ</sup> Wasserstoff sind oder die Bedeutung von R<sup>3</sup> haben, die Reste R<sup>α</sup> die Bedeutung von R<sup>3'</sup> und die Reste R<sup>β</sup> die Bedeutung von R<sup>4'</sup> ha-  
5 ben.

8. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 7, worin

- M<sup>1</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>: ZrCl<sub>2</sub>, Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
- 10 R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl, s-Butyl,
- R<sup>4</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>4'</sup>: Wasserstoff
- R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>: Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>-Aryl,
- 15 R<sup>5</sup> : p-methyl-phenyl, p-ethyl-phenyl, p-n-propyl-phenyl, p-Isopropyl-phenyl,  
p-n-Butyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl,  
p-Pentyl-phenyl,  
p-Hexyl-phenyl, p-Cyclohexyl-phenyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-(F<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C-phenyl,
- 20 R<sup>9</sup>: Dimethylsilandiyl, Phenyl(methyl)silandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethylen, 1-Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen,  
1,2-Dimethylethylen, 1,1,2,2-Tetramethylethylen, Dimethylmethylen, Phenyl(methyl)methylen, Diphenylmethylen,
- 25 R<sup>a</sup>: 2-Alkyl-4-azapentalene, 2-Alkyl-5-azapentalene,  
2-Alkyl-6-azapentalene,  
2-Alkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-5-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2,5-Dialkyl-4-aza-
- 30 pentalene, 2,5-Dialkyl-6-azapentalene,  
2,5-Dialkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2-Alkyl-4-phosphapentalene,  
2-Alkyl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-6-phosphapentalene,  
2-Alkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-
- 35 aryl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-4-phosphapentalene,  
2,5-Dialkyl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-6-phosphapentalene,  
2-Alkyl-4-thiapentalene, 2-Alkyl-5-thiapentalene, 2-Alkyl-6-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-4-thiapentalene,  
40 2,5-Dialkyl-6-thiapentalene, 2-Alkyl-4-oxapentalene, 2-Alkyl-5-oxapentalene, 2-Alkyl-6-oxapentalene,  
2,5-Dialkyl-4-oxapentalene oder  
2,5-Dialkyl-6-oxapentalene, bedeuten.

9. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 8, in der Bedeutung von

- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-5 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
10 Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
15 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
20 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-25 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
30 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-35 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
40 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-45 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 20 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 30 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 40 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 20 propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 30 propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-
- 40 (4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-iso-
- 45 propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapenta-
- 30 len) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
- len) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-
- 20 (4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-
- 30 len) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
- len) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapenta-
- 40 len) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pen-
- 10 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 20 pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pen-
- 30 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pen-
- 40 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-
- 20 (4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tri-
- 30 methylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-
- 10 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-
- tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-
- 15 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-
- tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-
- 20 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-
- tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-
- 25 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-
- 30 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-
- 35 4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-
- dichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-
- 40 4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-
- dichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-
- 45 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyphenyl-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyphenyl-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Ethyliden(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butyphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiy1 (2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen) (2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylgermyldiy1 (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
5 Methylmethyldien (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1 (2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2,6-  
10 dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butylnaphthyl-indenyl) zirkonium-  
dichlorid  
Dimethylsilandiy1 (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)  
15 1 (2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkonium-  
dichlorid  
Dimethylsilandiy1 (2-methyl-4-phosphapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Diphenylsilandiy1 (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-  
20 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Methylphenylsilandiy1 (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Methyliden (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
25 Dimethylmethyliden (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Diphenylsilandiy1 (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid  
Diphenylsilandiy1 (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-  
30 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

und die entsprechenden in 2- und / oder in 2,5-Position mit Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl und s-Butyl substituierten Homologen der vorstehend genannten Verbindungen.

35

10. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Polyolefinen.

11. Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen der  
40 Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, mindestens einen Cokatalysator, mindestens einen Träger.

12. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 11, zusätzlich enthaltend mindestens eine weitere Additivkomponente.

45

13. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12.
- 5 14. Verwendung des Katalysatorsystems gemäß Anspruch 11 oder 12 in der Herstellung von Polyolefinen.
15. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen in Gegenwart eines  
10 Katalysatorsystems gemäß Anspruch 11 oder 12.

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/00471

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F10/06 C08F4/642 C07F17/00

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 7 C08F C07F

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          | EWEN, JOHN A. ET AL: "Polymerization Catalysts with Cyclopentadienyl Ligands Ring-Fused to Pyrrole and Thiophene Heterocycles"<br>J. AM. CHEM. SOC. (1998), 120(41), 10786-10787, XP000907012<br>figure 2; example 5; table 1<br>---<br>WO 98 22486 A (MONTELL TECHNOLOGY CO. B.<br>V., NETH.; EWEN, JOHN A.; ELDER, MICHAEL<br>J.;) 28 May 1998 (1998-05-28)<br>cited in the application examples 15,16<br>----- | 1-15                  |
| A          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 1-15                  |



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

26 May 2000

Date of mailing of the international search report

13. 06. 2000

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

Parry, J

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
**PCT/EP 00/00471****Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: **2. Claims Nos. 1-7, 10-15 (partially)**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  

**See supplemental sheet ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210**
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP00/00471

**ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210**

Continuation of box I.2

Claims Nos. 1-7, 10-15 (partially)

Present patent claims 1-7, 10-15 relate to a disproportionately large number of possible compounds and methods of which only a small portion are supported in the description according to the terms of Article 6 PCT and can be considered disclosed according to the terms of Article 5 PCT. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the required disclosure to such an extent that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible. For this reason, the search was restricted to parts of the claims that seemed to be supported and disclosed according to the above mentioned terms, i.e. those parts relating to the compounds found in patent claims 8 and 9.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case, irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report (Article 19 PCT) or during any Chapter II procedure whereby the applicant provides new claims.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 00/00471

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)                                                    | Publication date                                                   |
|----------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| WO 9822486 A                           | 28-05-1998       | AU 5321698 A<br>CN 1244201 A<br>EP 0938491 A<br>NO 992352 A<br>PL 333462 A | 10-06-1998<br>09-02-2000<br>01-09-1999<br>08-07-1999<br>20-12-1999 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00471

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08F10/06 C08F4/642 C07F17/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff 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          | EWEN, JOHN A. ET AL: "Polymerization Catalysts with Cyclopentadienyl Ligands Ring-Fused to Pyrrole and Thiophene Heterocycles"<br>J. AM. CHEM. SOC. (1998), 120(41), 10786-10787, XP000907012<br>Abbildung 2; Beispiel 5; Tabelle 1<br>--- | 1-15               |
| A          | WO 98 22486 A (MONTELL TECHNOLOGY CO. B.<br>V., NETH.; EWEN, JOHN A.; ELDER, MICHAEL<br>J.;) 28. Mai 1998 (1998-05-28)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Beispiele 15,16<br>-----                                                             | 1-15               |



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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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

26. Mai 2000

13. 06. 2000

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

Parry, J

In nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/00471

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr. 1-7, 10-15 (teilweise)  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/00471

| WEITERE ANGABEN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | PCT/ISA/ 210 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Fortsetzung von Feld I.2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |              |
| Ansprüche Nr.: 1-7, 10-15 (teilweise)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |              |
| <p>Die geltenden Patentansprüche 1-7, 10-15 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen und Verfahren, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Art. 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verbindungen die in Patentansprüche 8 und 9 gefunden werden.</p> <p>Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.</p> |              |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00471

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|-------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| WO 9822486 A                                    | 28-05-1998                 | AU 5321698 A                   | 10-06-1998                 |
|                                                 |                            | CN 1244201 A                   | 09-02-2000                 |
|                                                 |                            | EP 0938491 A                   | 01-09-1999                 |
|                                                 |                            | NO 992352 A                    | 08-07-1999                 |
|                                                 |                            | PL 333462 A                    | 20-12-1999                 |