



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 704 T2** 2006.02.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 095 081 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 704.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/04248**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 931 107.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/067309**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.06.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 297/00** (2006.01)

C08F 297/06 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

98111334 19.06.1998 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

ATOFINA Research, Seneffe, Feluy, BE

(72) Erfinder:

RAZAVI, Abbas, B-7000 Mons, BE; HORTMANN, Kai, B-1700 Dilbeek, BE

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 40221 Düsseldorf

(54) Bezeichnung: **POLYOLEFINHERSTELLUNG**

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine metallorganische Verbindung zur Verwendung als Katalysator-komponente bei der Herstellung syndiotaktischer/isotaktischer Blockpolyolefine mit kurzer Sequenz, wobei die Katalysatorsysteme die metallorganische Verbindung und deren Verwendung in Verfahren zur Herstellung solcher Polyolefine enthalten.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Olefine mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen können polymerisiert werden, um ein Polymer mit einer isotaktischen stereochemischen Konfiguration herzustellen. Zum Beispiel wird bei der Polymerisation von Propylen zur Bildung von Polypropylen die isotaktische Struktur normalerweise so beschrieben, dass Methylgruppen an die tertiären Kohlenstoffatome aufeinander folgender monomerer Einheiten auf derselben Seite einer hypothetischen Ebene durch die Hauptkette des Polymers angelagert sind. Dies kann unter Verwendung der folgenden Fischer-Projektionsformel beschrieben werden:



[0003] Eine andere Möglichkeit, die Struktur zu beschreiben, besteht in der Verwendung der NMR-Spektroskopie. Die NMR-Nomenklatur von Bovey für ein isotaktisches Pentad ist ... mmmm, wobei jedes "m" für eine "Meso"diade oder aufeinander folgende Methylgruppen auf derselben Seite der Ebene steht.

[0004] Im Gegensatz zur isotaktischen Struktur sind syndiotaktische Polymere jene, bei denen die Methylgruppen, die an die tertiären Kohlenstoffatome aufeinander folgender monomerer Einheiten in der Kette angelagert sind, auf abwechselnden Seiten der Ebene des Polymers liegen. Unter Verwendung der Fischer-Projektionsformel wird die Struktur eines syndiotaktischen Polymers wie folgt beschrieben:



[0005] In der NMR-Nomenklatur wird ein syndiotaktisches Pentad als ... rrrr ... beschrieben, wobei "r" für eine "racemisches" Diade mit aufeinander folgenden Methylgruppen auf abwechselnden Seiten der Ebene steht.

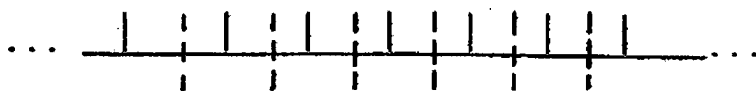
[0006] Im Gegensatz zu isotaktischen und syndiotaktischen Polymeren weist ein ataktisches Polymer keine regelmäßige Reihenfolge einer Wiederholungseinheit auf. Anders als syndiotaktische oder isotaktische Polymere ist ein ataktisches Polymer nicht kristallin und bildet im Wesentlichen ein wachsartiges Produkt.

[0007] Die Herstellung von syndiotaktischem/isotaktischem Blockpolypropylen ist aus EP-A-0747406 bekannt. In diesen bekannten Blockpolypropylenen gibt es einen langen isotaktischen Block und ein paar kurze syndiotaktische Blöcke. Eine allgemein definierte metallorganische Verbindung wird als Katalysatorkomponente bei der Herstellung dieser Blockpolypropylene offenbart. Die metallorganische Verbindung hat einen Cyclopentadienylring, der monosubstituiert ist, wie durch Isopropyliden(3-trimethylsilylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconiumdichlorid und Diphenylmethyliden(3-trimethylsilylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconiumdichlorid veranschaulicht wird.

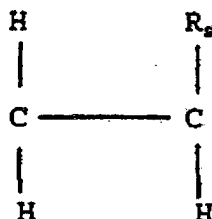
[0008] Die Herstellung von syndiotaktischen/ataktischen Polyolefinen ist aus EP-A-081847S bekannt. In diesen bekannten Blockpolypropylenen gibt es abwechselnde Blöcke langer syndiotaktischer und kurzer ataktischer Sequenzen. Eine allgemein definierte metallorganische Verbindung als Katalysatorkomponente bei der Herstellung dieser Blockpolyolefine offenbart. Die metallorganische Verbindung erfordert einen Heteroatomliganden, koordiniert zum Metall des Organometalls, wie durch 2,7-Bis-tert-butyl-fluorenyl-9-dimethylsilyl-tert-butyl-amiditandichlorid illustriert.

[0009] In EP-A-0423101 und EP-A-0742227 wird eine metallorganische Verbindung mit einem Mangel an bilateraler Symmetrie beschrieben, für welche ein Beispiel Isopropyliden(3-methylcyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirconiumdichlorid ist. Diese Verbindung wurde zur Herstellung von hemiisotaktischem Polypropylen verwendet. Die Struktur hemiisotaktischer Polymere kann in einer Fischer-Projektion wie folgt wiedergegeben

werden:



[0010] Die monomere Einheit des Polymers hat folgende Struktur:



wobei R_s für eine Hydrocarbylgruppe oder eine Nichthydrocarbylgruppe steht.

[0011] Die Struktur des Polymers ist dadurch gekennzeichnet, dass R_s -Gruppen an jedem zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatom auf derselben Seite der Hauptpolymerkette angelagert sind, wie in einer Fischer-Projektion wiedergegeben, und R_s -Gruppen an den restlichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen angelagert sind, die entweder auf derselben Seite oder auf der entgegengesetzten Seite der Hauptpolymerkette sind. Da nur jedes zweite der isotaktischen Struktur entspricht, ist es "hemi". Das Material ist ein nichtkristallines Polymer.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die vorliegenden Antragsteller haben überraschenderweise herausgefunden, dass unter Verwendung einer arylsubstituierten metallorganischen Verbindung als Katalysatorkomponente syndiotaktische/isotaktische Blockpolypropylene mit kurzer Sequenz hergestellt werden können, die hochklare und elastomere Eigenschaften aufweisen.

[0013] Die vorliegende Erfindung stellt eine symmetrische, metallorganische C_1 -Verbindung der allgemeinen Formel $R''(CpR_n)(Cp'R'_m)MQp$ zur Verwendung als Katalysatorkomponente bei der Herstellung syndiotaktischer/isotaktischer Blockpolyolefine mit kurzer Sequenz bereit, wobei Cp für ein substituiertes Cyclopentadienyl steht; jedes R unabhängig für Aryl oder Hydrocarbyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, mindestens Position 3 von Cp durch Aryl substituiert ist, mindestens eine andere Position von Cp durch einen nicht voluminösen Substituenten substituiert ist, und n für eine Ganzzahl im Bereich von 2 bis 4 steht; Cp' für substituiertes oder unsubstituiertes Fluorenyl steht; jedes R' unabhängig für Hydrocarbyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht und m für 0 oder eine Ganzzahl im Bereich von 1 bis 8 steht; R'' für eine strukturelle Brücke steht, um Stereofestigkeit zwischen Cp und Cp' zu verleihen; M für ein Metall aus der Gruppe IIIB, IVB, VB oder VIS steht; Q für einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen steht; und p für die Wertigkeit M minus 2 steht.

[0014] Das Polyolefin ist vorzugsweise Polypropylen. Unter syndiotaktischem/isotaktischem Blockpolypropylen mit kurzer Sequenz ist ein Polypropylen zu verstehen, das abwechselnde Blöcke syndiotaktischer und isotaktischer Sequenz enthält. Vorzugsweise liegt die durchschnittliche Sequenzlänge jeder Sequenz zwischen 5 und 20, noch bevorzugter 5 bis 10, am meisten bevorzugt ungefähr 6. Die relative Häufigkeit jeder Frequenz liegt normalerweise im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1.

[0015] Vorzugsweise haben die isotaktischen und syndiotaktischen Sequenzen ungefähr dieselbe Länge und Häufigkeit.

[0016] In der metallorganischen Verbindung ist der nicht voluminöse Substituent vorzugsweise ein lineares Hydrocarbyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Isobutyl oder Aryl. Der nicht voluminöse Substituent darf die Brücke nicht beeinträchtigen und kann sich bei Position 2 und/oder Position 5 befinden, vorzugsweise bei Position 5. Cp wird vorzugsweise bei Position 3 des Rings durch Ph substituiert.

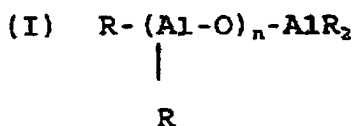
[0017] Das Metall, M, ist vorzugsweise Ti, Zr oder Hf, und Q steht vorzugsweise für ein Halogen, normalerweise Cl. Typischerweise steht R'' für Alkyliden mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Dialkylgermanium oder -silicon oder -siloxan, Alkylphosphin oder -amin, vorzugsweise einen Hydrocarbylrest mit mindestens einem Koh-

lenstoffatom zum Bilden der Brücke. .. Mehr bevorzugt steht R" für Isopropyliden.

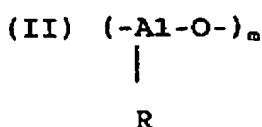
[0018] In einem weiteren Aspekt ist ein Katalysatorsystem zur Verwendung bei der Herstellung syndiotaktischer/isotaktischer Blockpolyolefine mit kurzer Sequenz bereit gestellt, das (a) eine metallorganische Verbindung wie oben definiert; und (b) einen Cokatalysator zum Aktivieren der metallorganischen Verbindung umfasst. Typischerweise umfasst der Cokatalysator einen aluminium- oder borhaltigen Cokatalysator.

[0019] Geeignete aluminiumhaltige Cokatalysatoren umfassen ein Alumoxan, ein Alkylaluminium und/oder eine Lewis-Säure.

[0020] Die im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendbaren Alumoxane sind gut bekannt und umfassen vorzugsweise oligomere lineare und/oder cyclische Alkylalumoxane, wiedergegeben durch die Formel:



für oligomere lineare Alumoxane und



für oligomere cyclische Alumoxane, wobei n für 1-40, vorzugsweise 10-20 steht, m für 3-40, vorzugsweise 3-20 steht, und R für eine C₄-C₈-Alkylgruppe und vorzugsweise für Methyl steht. Allgemein erhält man bei der Herstellung von Alumoxanen aus beispielsweise Aluminiumtrimethyl und Wasser ein Gemisch aus linearen und cyclischen Verbindungen.

[0021] Geeignete borhaltige Cokatalysatoren können ein Triphenylcarbeniumboronat, z.B. Tetrakis-pentafluorophenyl-borotriphenylcarbenium, wie in EP-A-0427696 beschrieben, oder jene der allgemeinen Formel [L'-H] + [B Ar₁ Ar₂ X₃ X₄]⁻, wie in EP-A-0277004 (Seite 6, Zeile 30 bis Seite 7, Zeile 7), umfassen.

[0022] Das Katalysatorsystem kann in einem Lösungspolymerisationsverfahren, das homogen ist, oder in einem Schlammverfahren, das heterogen ist, angewendet werden. In einem Lösungsverfahren umfassen typische Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, z.B. Heptan, Toluol oder Cyclohexan. In einem Schlammverfahren muss das Katalysatorsystem auf einem inerten Träger immobilisiert werden, insbesondere einem porösen festen Träger wie anorganische Oxide und harzige Trägersubstanzen wie Polyolefin. Vorzugsweise ist die Trägersubstanz ein anorganisches Oxid in seiner feinzerteilten Form.

[0023] Geeignete anorganische Oxidsubstanzen, die zur Anwendung gemäß der vorliegenden Erfindung erwünscht sind, umfassen Metalloxide der Gruppe 2a, 3a, 4a oder 4b, z.B. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Gemische aus diesen. Andere anorganische Oxide die entweder allein oder in Kombination mit dem Siliciumdioxid oder dem Aluminiumoxid angewendet werden können, sind Magnesiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid und dergleichen. Andere geeignete Trägersubstanzen können jedoch angewendet werden, zum Beispiel feinzerteilte funktionalisierte Polyolefine wie feinzerteiltes Polyethylen.

[0024] Vorzugsweise ist der Träger ein Siliciumdioxid mit einer Oberflächengröße zwischen 200 und 700 m²/g und einem Porenvolumen zwischen 0,5 und 4 ml/g.

[0025] Die zweckdienlich bei der Herstellung des festen Trägerkatalysators angewendete Menge Alumoxan und Organometalle kann über einen weiten Bereich variieren. Vorzugsweise liegt das Molverhältnis Aluminium zu Übergangsmetall im Bereich zwischen 1 : 1 und 100 : 1, Vorzugsweise im Bereich zwischen 5 : 1 und 50 : 1.

[0026] Die Zufügereihenfolge der Organometalle und des Alumoxans zum Trägermaterial kann variieren. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein in einem geeigneten inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel gelöstes Alumoxan zu der Trägersubstanz hinzugefügt, die in derselben oder einer anderen geeigneten Kohlenwasserstoffflüssigkeit aufgeschlämmt ist, und danach wird ein Gemisch der metallorganischen Katalysatorkomponente zu dem Schlamm hinzugefügt.

[0027] Bevorzugte Lösungsmittel umfassen Mineralöle und die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, die bei

Umsetzungstemperatur flüssig sind und die nicht mit den einzelnen Bestandteilen reagieren. Anschauungsbeispiele der zweckdienlichen Lösungsmittel umfassen die Alkane, z.B. Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan und Nonan; Cycloalkane, z.B. Cyclopentan und Cyclohexan, und Aromate, z.B. Benzen, Toluol, Ethylbenzen und Diethylbenzen.

[0028] Vorzugsweise wird die Trägersubstanz in Toluol aufgeschlämmt, und das Organometall und das Aluminogen werden in Toluol gelöst, bevor sie zur Trägersubstanz hinzugefügt werden.

[0029] In einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen/isotaktischen Blockpolyolefins mit kurzer Sequenz bereit, das das In-Kontakt-Bringen des Katalysatorsystems mit mindestens einem Olefin in einer Umsetzungszone unter Polymerisationsbedingungen umfasst.

[0030] In einem weiteren Aspekt wird ein Polypropylen bereit gestellt, das mindestens 10 abwechselnde Blöcke syndiotaktischer Sequenz und isotaktischer Sequenz umfasst, wobei die relative Häufigkeit der Sequenzen in dem Polypropylen im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt, wie bestimmt durch das Verhältnis von mmmm-Pentaden zu rrrr-Pentaden in ^{13}C NMR-Spektroskopie.

[0031] Die Erfindung wird nun ausführlicher und nur als Beispiel beschrieben, unter Bezugnahme auf die Bezeichnungszeichnungen, in denen:

[0032] [Fig. 1](#) in Grundzügen einen Umsetzungsplan für die Herstellung von Isopropyliden(3-phenylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconiumdichlorid zeigt.

AUSFÜHRLICHE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Beispiel 1

Synthese von Isopropyliden(3-methyl-5-phenylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconiumdichlorid

[0033] Die Synthese ist in Grundzügen in [Fig. 1](#) gezeigt. In einem 500 ml Kolben, ausgestattet mit einem magnetischen Rührwerk und einem Stickstoffeinlass, werden 14,5 g (87 mmol) Fluoren in 140 ml Tetrahydrofuran (THF) aufgelöst. Bei 0 °C wird eine äquimolare Menge Methyllithium (MeLi) in Ether tropfenweise hinzugefügt, und das entstehende rote Umsetzungsgemisch wird 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0 °C wird eine äquimolare Menge 6,6-Dimethyl-3-phenylcyclopentadienylfulven in THF tropfenweise hinzugefügt. Das Umsetzungsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit einer wässrigen, gesättigten Ammoniumchloridlösung in Wasser hydrolysiert. Anschließend wurde die organische Phase mit Ether getrennt und über MgSO_4 getrocknet. Das Verdampfen der Lösungsmittel lieferte einen weißlichen Feststoff (70 % Ertrag nach Rekristallisation). 5,44 g (15 mmol) des oben angesetzten Liganden wurden in 100 ml THF gelöst und mit zwei äquimolaren Mengen MeLi in Diethyl unter Stickstoff bei 0 °C gelöst. Das rote Umsetzungsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Verdampfen des THF erhielt man ein rotes Pulver, das mit Pentan gewaschen wurde. Das Pulver wurde in 200 ml Pentan suspendiert und mit einer äquimolaren Menge Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt. Man erhielt ein Rohprodukt, das in Methylenchlorid gelöst und wurde und filtriert wurde, um das Lithiumchlorid-Nebenprodukt zu trennen. Das Methylenchlorid wurde verdampft, und der entstehende Feststoff wurde mit Toluol bis zu reinem Rot gewaschen (47 % Ertrag). Die Struktur und die Zusammensetzung wurden durch ^1H NMR ermittelt.

Beispiel 2

Polymerisationsverfahren und Ergebnisse

[0034] Propylen wurde mit 1,8 mg Isopropyliden(3-phenylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconiumdichlorid, hergestellt gemäß dem oben beschriebenen Verfahren, polymerisiert. Ein Liter des flüssigen Propylens wurde in einen Buechi-Reaktor bei Raumtemperatur eingeführt. Der Katalysator wurde in drei Milliliter 11 %iges MAO in Toluol gegeben, um eine Lösung zu bilden, die dem Reaktor bei 40 °C zugeführt und anschließend auf 60 °C erhöht wurde. Man ließ die Polymerisationsumsetzung 60 Minuten lang laufen, während die Temperatur im Reaktor auf 60 °C gehalten wurde. Die Umsetzung wurde durch Entlüften des Monomers aus dem Reaktor ermittelt. Die Katalysatoraktivität in Kilogramm Polypropylen je Gramm Katalysator je Stunde wurde berechnet. Molgewicht, Molgewichtsverteilung, Glasübergangstemperatur und ^{13}C NMR-Analyse des Polymers wurden ermittelt.

[0035] Man erhielt bei einer Stundenproduktionsrate von 60 kg/g Katalysator ein Polypropylen mit einem Zahlenmittel-Molgewicht (M_n) bei 58528 Da, einem Gewichtsmittel-Molgewicht (M_w) von 136212 Da, einem D-Wert (M_w/M_n) von 2,3 und einer Glasübergangstemperatur von -3°C .

[0036] Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Mikrotaktizitätsanalyse von ^{13}C NMR-Daten, in der der Prozentanteil an mmmm-Pentaden in der Nähe des Prozentanteils der rrrr-Pentaden liegt, was die Herstellung von syndiotaktischem/isotaktischem Polypropylen mit kurzer Sequenz bestätigt.

[0037] Die Länge der Stereoblöcke kann durch folgende Formel [Xu et al., Macromolecules, Vol.30, No.9, 1997, p.2539] geschätzt werden:

Die durchschnittliche Sequenzlänge racemischer Einheiten in langen racemischen Sequenzen kann geschätzt werden als $l(r) = 2 [rrrr]/(mrrr) + 3$

[0038] Ähnlich kann die durchschnittliche Sequenzlänge von Mesoeinheiten in langen Mesosequenzen geschätzt werden als $l(m) = 2 \{mmmm/[mmmr] + 3$

[0039] Anwendung dieser Formeln auf den Tagen in Tabelle 1 für das Polymer aus Beispiel 2 ergibt eine durchschnittliche Sequenzlänge racemischer Einheiten von 6 und eine durchschnittliche Sequenzlänge von Mesoeinheiten von ebenfalls 6.

Tabelle 1

PENTADEN

Sequenz	%
mmmm	19,82
mmmr	13,00
rmmr	6,00
mmrr	23,76
rmrr + mrrm	2,34
mrrm	1,02
rrrr	15,24
mrrr	11,30
mrrm	7,52

TRIADEN

Sequenz	%
mm	38,82
mr	27,12
rr	34,06

DIADEN

Sequenz	%
m	52,38
r	47,62

Patentansprüche

1. Symmetrische, metallorganische C_1 -Verbindung der allgemeinen Formel $R''(CpR_n)$ ($Cp'R'_n$) MQp zur Verwendung als Katalysatorkomponente bei der Herstellung syndiotaktischer/isotaktischer Blockpolyolefine mit kurzer Sequenz, wobei Cp für ein substituiertes Cyclopentadienyl steht; jedes R unabhängig für Aryl oder Hydrocarbyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, mindestens Position 3 von Cp durch Aryl substituiert ist, mindestens eine andere Position von Cp durch einen nicht voluminösen Substituenten substituiert ist, und n für eine Ganzzahl im Bereich von 2 bis 4 steht; Cp' für substituiertes oder unsubstituiertes Fluorenyl steht; jedes R' unabhängig für Hydrocarbyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht und m für 0 oder eine Ganzzahl im Bereich

von 1 bis 8 steht; R" für eine strukturelle Brücke steht, um Stereofestigkeit zwischen Cp und Cp' zu verleihen; M für ein Metall aus der Gruppe IIIB, IVB, VB oder VIS steht; Q für einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen steht; und p für die Wertigkeit M minus 2 steht.

2. Metallorganische Verbindung nach Anspruch 1, wobei der nicht voluminöse Substituent vorzugsweise ein lineares Hydrocarbyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Isobutyl oder Aryl ist.

3. Metallorganische Verbindung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der nicht voluminöse Substituent an Position 5 von Cp ist.

4. Metallorganische Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Cp an Position 3 durch Ph substituiert ist.

5. Metallorganische Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei M für Ti, Zr oder Hf steht.

6. Metallorganische Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Q für Cl steht.

7. Metallorganische Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei R" für Alkyliden mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Dialkylgermanium oder -silicon oder -siloxan, Alkylphosphin oder -amin steht.

8. Metallorganische Verbindung nach Anspruch 7, wobei R" für einen Hydrocarbylrest mit mindestens einem Kohlenstoffatom zum Bilden der Brücke steht.

9. Metallorganische Verbindung nach Anspruch 8, wobei R" für Isopropyliden steht.

10. Metallorganische Verbindung nach Anspruch 1, die Isopropyliden(3-methyl-5-phenylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconiumdichlorid ist.

11. Verwendung einer metallorganischen Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Katalysatorkomponente in der Herstellung eines syndiotaktischen/isotaktischen Blockpolyolefins mit kurzer Sequenz.

12. Katalysatorsystem zur Verwendung bei der Herstellung syndiotaktischer/isotaktischer Blockpolyolefine mit kurzer Sequenz, das (a) eine metallorganische Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10; und (b) einen Cokatalysator zum Aktivieren der metallorganischen Verbindung umfasst.

13. Cokatalysatorsystem nach Anspruch 12, wobei der Cokatalysator einen aluminium- oder borhaltigen Cokatalysator umfasst.

14. Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen/isotaktischen Blockpolyolefins mit kurzer Sequenz, das das In-Kontakt-Bringen eines Katalysatorsystems nach Anspruch 12 oder Anspruch 13 mit mindestens einem Olefin in einer Umsetzungszone unter Polymerisationsbedingungen umfasst.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Olefin Propylen ist.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder Anspruch 15, wobei das Polyolefin abwechselnde Blöcke von syndiotaktischer und isotaktischer Sequenz mit einer durchschnittlichen Sequenzlänge im Bereich von 5 bis 20 umfasst.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die relative Häufigkeit jedes Blocks im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt, wie durch das Verhältnis von mmmm-Pentaden zu rrrr-Pentaden in ¹³C NMR-Spektroskopie ermittelt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

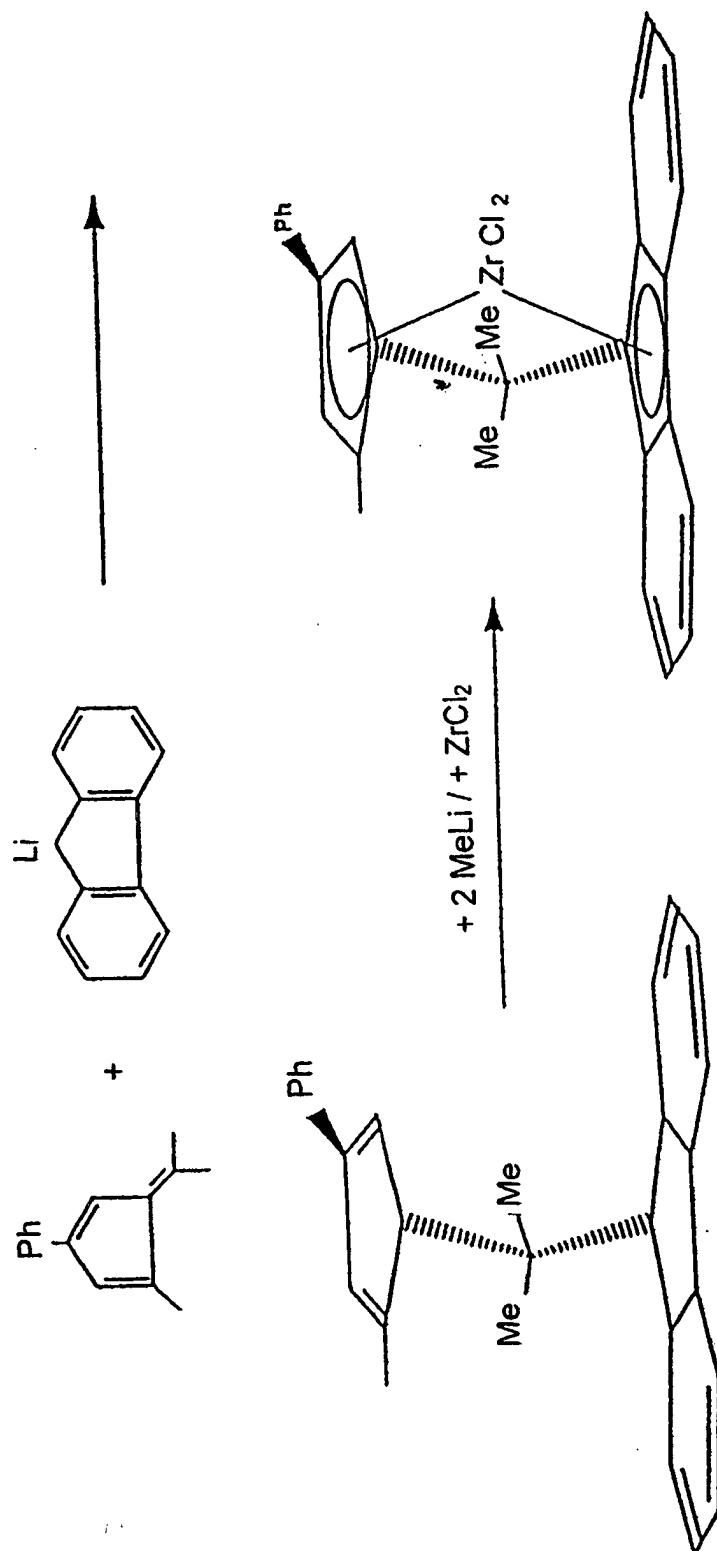


FIG. 1